

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров, (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 125, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр
М. Ш. Бирман. Возмущения квадратичных форм и спектр сингулярных граничных задач	471
Р. В. Гамкрелидзе. Оптимальные по быстрдействию процессы при ограниченных фазовых координатах	475
В. А. Кондратьев. Расширения линейных дифференциальных операторов	479
Л. Н. Королев. О переключающей функции устройства поисков по таблице	482
В. Б. Лидский. Несамосопряженные операторы, имеющие след	485
Ю. И. Манин. О модулях поля алгебраических функций	488
Л. В. Овсянников. Групповые свойства уравнения нелинейной теплопроводности	492
И. А. Парадоксова. Об одном полном сингулярном интегральном уравнении с автоморфным ядром	496
Ю. И. Черский. К решению краевой задачи Римана в классах обобщенных функций	500
Л. А. Чудов. Об особенностях решений линейных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами	504
Д. М. Эйдус. О принципе предельного поглощения	508

ГИДРОМЕХАНИКА

А. Арынов. Установившиеся релятивистские течения газа с осевой симметрией (вихревой случай)	512
А. С. Монин. К теории локально-изотропной турбулентности	515

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Н. Рыкалин. Об условиях расщепления решений линейного параболического уравнения на ортогональные составляющие	519
--	-----

ФИЗИКА

М. В. Волькенштейн. О строении и механических свойствах аморфных полимеров	523
--	-----

Л. В. Киренский и В. В. Ветер. Измерение ширины граничного слоя между доменами в ферромагнетиках	526
А. П. Комар, Н. В. Волкенштейн и Г. В. Федоров. Изменение знака постоянной Холла при упорядочении атомов в сплаве	530
А. К. Лаврухина, Л. Д. Ревина и Э. Е. Раковский. Функции возбуждения осколков деления лантана	532

ГЕОФИЗИКА

Н. И. Федорова. Спектры ночного неба в области 8200—11200 Å	535
---	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. М. Елистратов и П. Р. Камаджиев. Рентгеновское исследование распада пересыщенных твердых растворов с малой растворимостью. Распад пересыщенного твердого раствора меди в германии	538
Р. Н. Рубинштейн и В. И. Фистуль. Определение поверхностной проводимости полупроводниковых кристаллов методом «клина»	542

ХИМИЯ

В. Л. Вайсер и В. Д. Рябов. Алкилирование 1,1-(4,4'-диокси)-дифенилэтана изобутиленом	547
Г. Я. Ванак и Т. Т. Думпис. Новый способ синтеза 2-аралкилиндандионов-1,3	549
М. Г. Воронков и В. П. Давыдова. Фотохимическое хлорирование органохлорсиланов хлористым сульфуром	553
А. И. Григорьев, А. В. Новоселова и К. Н. Семененко. О соединении оксиацетата бериллия с двуокисью азота	557
С. С. Новиков, К. К. Бабиевский и И. С. Корсакова. Синтез аци-нитроалканов	560
А. Н. Родионов, В. Н. Васильева, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Е. Н. Гурьянова и К. А. Кочешков. Межмолекулярная литиевая связь, ее влияние на колебательные спектры молекул и дипольные моменты	562
А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев и С. М. Алиев. Получение ароматических углеводородов каталитической переработкой продуктов термического крекинга и пиролиза нефти	566

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. Болховитинов. К теории возбуждения взрыва ударом	570
А. В. Бондаренко. Исследование термической дегидратации кристаллического и аморфного кремнезема методом масс-спектрального анализа	573
А. А. Зансохова, В. Д. Орехов и М. А. Проскурнин. Роли кислорода в радиолитическом обесцвечивании водных растворов индигокармина	577
К. И. Матвеев, О. В. Уваров и Н. М. Жаворонков. Коэффициенты разделения изотопов хлора при равновесном испарении HCl	580
Л. С. Полак и А. Я. Темкин. К теории радиационной химии	584
Л. М. Роев и А. Н. Теренин. Инфракрасные спектры окиси азота в состоянии адсорбции на окисях железа и хрома	588
Г. В. Самсонов, В. В. Веденеева и А. А. Селезнева. Сорбция пенициллина полимерными сорбентами	591
Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова. Полярографические кинетические токи, обусловленные замедленным образованием роданистых комплексов никеля	595

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. Н. Плаксин и Р. Ш. Шафеев. К вопросу о механизме возникновения электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов	599
---	-----

ГЕОЛОГИЯ

Г. А. Ведерникова. Дифференцированный трапповый массив Падунских порогов на р. Ангаре	601
М. Ф. Дзвеляя. Геологическое строение Колхидской низменности	604
В. В. Иванов, Л. Ф. Борисенко и Н. В. Лизунов. Скандий в минералах кварцевых жил и грейзенов одной из интрузий хр. Полоусного	608
Е. А. Иванова и И. И. Чудинова. Новые данные по фауне девона Кузнецкого бассейна	611
А. Б. Ивановский. К вопросу о стратиграфическом положении нижнелудловского подъяруса в пределах западной части Сибирской платформы	614
А. И. Лященко и С. И. Новожилова. К вопросу о возрасте и расчленении шугуровской свиты верхнего девона Волго-Уральской области	616
И. Н. Тихвинский. К характеристике рельефа пермской суши юга Татарии и прилегающих районов	618

ОКЕАНОЛОГИЯ

А. Г. Наумов. Количественное распределение зоопланктона в южной части Тихого океана	621
---	-----

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Стр.

- К. Б. Кордэ. Проблематические остатки из кембрийских отложений юго-востока Сибирской платформы 625
- А. Д. Миклухо-Маклай. О стратиграфическом значении, систематике и филогении штаффелобразных фораминифер 628

ЦИТОЛОГИЯ

- В. Н. Беляева и Г. Л. Покровская. Изменение радиочувствительности икры вьюна в ходе первых эмбриональных митозов 632
- Н. В. Головина. Действие высокого гидростатического давления на изолированный мозг белой мыши 636
- Г. И. Роскин и М. Е. Струве. Цитохимия тиоловых групп чувствительных и моторных нейронов 639

ГЕНЕТИКА

- С. И. Алиханян, Ф. С. Клепикова, С. З. Миндлин, К. П. Гарина и Н. И. Жданова. Особенности индуцированного мутационного процесса у актиномицетов — продуцентов антибиотиков 643
- Н. И. Николюкин и Г. В. Шпилевская. Возвратные гибриды стерляди и белуги в сравнении с исходными формами 646
- Н. И. Нуждин и О. П. Домарева. Роль прямого и дистанционного действия рентгеновского облучения в ответной реакции организма 650

БИОФИЗИКА

- И. М. Шапиро и М. М. Константинова. О хромосомных aberrациях и митотической активности после воздействия ионизирующей радиацией в условиях защиты окисью углерода (к проблеме репарации лучевого повреждения) 654

БИОХИМИЯ

- А. С. Спирин, Л. П. Гаврилова и А. Н. Белозерский. К вопросу о макромолекулярной структуре нативной высокополимерной рибонуклеиновой кислоты в растворе 658
- Б. Н. Степаненко и Л. Н. Боброва. К сравнительному изучению действия ZSC, УТФ, УДФ и АТФ на сокращение сердечной мышцы 662
- М. А. Тер-Карапетян и А. М. Оганджян. Растворимые аминокислоты и белки содержимого рубца и сычуга жвачных животных 666

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- К. С. Миролюбов. Влияние радиоактивных веществ на растения ячменя в зависимости от прохождения стадий развития при укороченном дне 670

ЗООЛОГИЯ

- Н. Н. Воронцов и Н. Н. Гуртовой. Строение среднебрюшной железы настоящих хомяков (Criceti — Cricetinae — Rodentia — Mammalia) 673
- М. И. Константинова. Движение пелагических личинок *Heteromastus filiformis* Clap. (Polychaeta) 677

АНАТОМИЯ

- Э. Э. Кикайон. Экспериментальное исследование значения местных препятствий для кровотока в развитии атеросклеротических изменений артерий 681

ЭМБРИОЛОГИЯ

- В. Ф. Пучков. Эквивалентные возрасты в эмбриогенезе цыпленка, крысы и человека 684

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

- М. Sh. Birman. Perturbations of quadratic forms and the spectrum of singular boundary value problems 471
- Р. V. Gamkrelidze. Optimum-rate processes with bounded phase coordinates 475
- В. А. Kondrat'ev. Extensions of linear differential operators 479
- Л. N. Korolev. Circuit-switching function of a searching arrangement operating in accordance with a given table 482
- 467

V. B. Lidskii. Non-selfadjointed operators having a trace	485
Iu. I. Manin. Moduli of the field of algebraic functions	488
L. V. Ovsiannikov. Group relations of the equation of non-linear conductivity	492
I. A. Paradoksova. On a complete singular integral equation with an automorphous kernel	496
Iu. I. Cherskii. On the solution of Riemann's boundary value problem in the classes of generalized functions	500
L. A. Chudov. Singularities in the solutions of linear partial differential equations with constant coefficients	504
D. M. Eidus. On limit absorption principle	508

FLUID MECHANICS

A. Arynov. Steady relativistic gas flows with axial symmetry (vortex case)	512
A. S. Monin. On theory of locally isotropic turbulence	515

MATHEMATICAL PHYSICS

N. N. Rykalin. Conditions for the splitting of the solutions of a linear parabolic equation into orthogonal components	519
--	-----

PHYSICS

M. V. Wolkenstein. On the structure and mechanical properties of amorphous polymers	523
L. V. Kirenskii and V. V. Veter. Measurement of the boundary layer width between domains in ferromagnetics	526
A. P. Komar, N. V. Wolkenstein and G. V. Fedorov. The changes of the sign of Hall's constant when atoms in an alloy get into ordered arrangement	530
A. K. Lavrukhina, L. D. Revina and E. E. Rakovskii. Excitation function of lanthanum fission products	532

GEOPHYSICS

N. I. Fedorova. Night sky spectra in the 8200—11200 Å range	535
---	-----

TECHNICAL PHYSICS

A. M. Elistratov and P. R. Kamadzhiev. X-Ray study of the decomposition of oversaturated solid solutions characterized by poor solubility. Decomposition of an oversaturated solid solution of copper in germanium	538
R. N. Rubinstein and V. I. Fistul'. Determination of the surface conductivity of semiconducting crystals by the «wedge» method	542

CHEMISTRY

V. L. Vaiser and V. D. Riabov. Alkylation of 1,1-(4,4'-dioxy)-diphenylethane by isobutylene	547
G. Ia. Vanag and T. Dumpis. A new method of synthesizing 2-arylpyridindiones-1,3	549
M. G. Voronkov and V. P. Davydova. Photochemical chlorination of organochlorosilanes by sulphuryl chloride	553
A. I. Grigoriev, A. V. Novoselova and K. N. Semenenko. Compound formed by beryllium oxiacetate and nitrogen dioxide	557
S. S. Novikov, K. K. Babievskii and I. S. Korsakova. The synthesis of aci-nitroalkanes	560
A. N. Rodionov, V. N. Vasil'eva, T. V. Talalaeva, D. N. Shigorin, E. N. Gur'ianova and K. A. Kocheshkov. Intermolecular lithium bond, its influence on the vibration spectra of molecules and on the dipole moments	562
A. V. Topchiev, G. M. Mamedaliev and S. M. Aliev. Production of aromatic hydrocarbons by a catalytic treatment of thermal-cracking and petroleum-pyrolysis products	566

PHYSICAL CHEMISTRY

L. G. Bolkhovitinov. On the theory of the initiation of an explosion by the falling weight tests	570
A. V. Bondarenko. The investigation of thermal dehydration of the crystal and amorphous silica by means of mass-spectrum analysis	573
A. A. Zansokhova, V. D. Orekhov and M. A. Proskurnin. The role of oxygen in the radiolytic bleaching of aqueous indigocarmine solutions	577
K. I. Matveev, O. V. Uvarov and N. M. Zhavoronkov. Coefficients of separation of chlorine isotopes on equilibrium evaporation of HCl	580

L. S. Polak and A. J. Temkin. On the theory of radiation chemistry	584
I. M. Roev and A. N. Terenin. The infra-red spectra of the nitrogen oxide in the state of adsorption on the oxides of iron and chrome	588
G. V. Samsonov, V. V. Vedeneva and A. A. Selezneva. Penicillin sorption by polymeric sorbents	591
Ia. I. Turian and G. F. Serova. Polarographic kinetic currents due to delay in the formation of rhodanic nickel complexes	595

CHEMICAL TECHNOLOGY

I. N. Plaksin and R. Sh. Shafeyev. The causal mechanism underlying the formation of electrochemical heterogeneities on the surface of sulphide minerals	599
---	-----

GEOLOGY

G. A. Vedernikova. The differentiated trappean massif of the Padun rapids on the Angara river	601
M. F. Dzvelaya. The geologic structure of the Colchis lowland	604
V. V. Ivanov, L. F. Borisenko and N. V. Lizunov. Scandium in the minerals of the quartz veins and greisiers of one of the intrusions the Polousny range	608
E. A. Ivanova and I. I. Chudinova. New data on the Devonian fauna of the Kuznetsk basin	611
A. B. Ivanovskii. On the stratigraphic position of the lower Ludlow substage within the western part of the Siberian platform	614
A. I. Lashenko and S. I. Novozhilova. On the problems as to the age and subdivision of the Shugur series of the Upper Devonian of the Volga-Urlean region	616
I. N. Tikhvinskii. On the description of the relief of the Permian dry land of the south of Tataria and of the adjoining regions	618

OCEANOLOGY

A. G. Narmov. The quantity distribution of zooplankton in the South of the Pacific	621
--	-----

PALEONTOLOGY

K. B. Corce. Problematic remnants from the Cambrian deposits of the South-East of the Siberian platform	625
A. D. Miklutho-Maklay. On the stratigraphic role, taxonomy and phylogenesis of Stafella-like foraminifers	628

CYTOLOGY

V. N. Beliaeva and G. L. Pokrovskaya. Variation in the radio-sensitivity of the eggs of <i>Misgurnus fossilis</i> L., observed in the course of the first embryonic mitoses	632
N. V. Golovina. The effect of high hydrostatic pressure on an isolated brain of a white mouse	636
G. I. Roskin and M. E. Struve. Cytochemistry of thiol-groups in sense- and motor neurones	639

GENETICS

S. I. Alikhanian, F. S. Klepikova, S. Z. Mindlin, K. P. Garina and N. I. Zhdanova. Some particular traits of the induced mutation process in actinomycetes—the producers of antibiotics	643
N. I. Nikolukin and G. V. Shpilevskaya. The back-cross hybrids between <i>Acipenser ruthenus</i> and <i>Huso huso</i> , as compared to the original forms	646
N. I. Nuzhdin and O. P. Domareva. The role of direct or distance effect of X-ray treatment in the response reaction of an organism	650

BIOPHYSICS

I. M. Shapiro and M. M. Konstantinova. On chromosome aberrations and mitotic activity subsequent to exposure to ionizing radiation under conditions of protection with carbon monoxide on the problem of reparation of radiation injury	654
---	-----

BIOCHEMISTRY

A. S. Spirin, L. P. Gavrilova and A. N. Belozerskii. On the problem as to the macromolecular structure of native high molecular ribonucleic acid in solution	658
B. N. Stepanenko and L. N. Bobrova. A comparative investigation of the effect of ZSC, UTF, UDF and ATF on the contraction of the cardiac muscle	662
M. A. Ter-Karapetian and A. M. Ogancjanian. The soluble amino acids and proteins of the contents of rumen and abomasum in ruminants	666
	469

- K. S. Miroljubov. The effect of radioactive substances upon barley plants, as dependent on the development stage which proceeded under short-day conditions 670

ZOOLOGY

- N. N. Vorontsov and N. N. Gurtovoi. The structure of the median abdominal gland in Criceti—Cricetinae—Rodentia—Mammalia. 673
- M. I. Konstantinova. The motion of pelagic larvae of *Heteromastus filiformis* Clap. 677

ANATOMY

- E. E. Kikayon. Experimental investigation of the role of local obstacles to blood flow in the development of atherosclerotic alterations in arteries 681

EMBRYOLOGY

- V. F. Puchkov. Equivalent ages in the embryogeny of chick, rat and man . . . 684

ПОПРАВКИ

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 121, № 4, стр. 598, 1956 г. (С. Л. Соболев, «Замечание о критерии Петровского равномерной корректности задачи Коши для уравнений в частных производных»), содержится ошибка. Теорема 4 в той формулировке, как она дана в этой заметке, неверна. Ее следует сформулировать следующим образом.

Теорема 4. *Всякому оператору Петровского можно привести в соответствие другой оператор Петровского, являющийся произведением канонических операторов Петровского и такой, что бесконечные части разложений корней $\lambda(\alpha)$ вблизи точки $\alpha = \infty$ у обоих операторов совпадают.*

В отличие от представления при помощи произведения элементарных операторов Петровского, нельзя указать правило для нахождения таких одночленов $A_{kl} \lambda^k \alpha^l$, прибавления которых к многочлену $\Delta(\lambda, \alpha)$ сохраняет бесконечные части разложений корней. Это видно на следующем примере.

Пример. Рассмотрим уравнение:

$$\Delta(\lambda, \alpha) = (\lambda + \alpha^4)(\lambda + \alpha^4 + \alpha)(\lambda - \alpha^2) = 0. \quad (1)$$

Для уравнения

$$\Delta_1(\lambda, \alpha) \equiv \Delta(\lambda, \alpha) - \alpha^2\lambda - \alpha^6 = 0 \quad (2)$$

бесконечные части корней совпадают с бесконечными частями разложений корней (1).

С другой стороны, для уравнения

$$\Delta_2(\lambda, \alpha) \equiv \Delta(\lambda, \alpha) - \alpha^6 = 0 \quad (3)$$

эти бесконечные части отличаются от бесконечных частей разложений корней (1).]

С. Л. Соболев

В статье Н. С. Бескровного «Нефтепроявления в вулканических трубках Сибирской платформы», помещенной в ДАН, т. 122, № 1, 1958 г., на стр. 122, в предпоследнем абзаце:

Напечатано:

Все эти трубы находятся в
нефтеносных районах

Следует читать

Все эти трубы находятся в
нефтеносных районах

М. Ш. БИРМАН

ВОЗМУЩЕНИЯ КВАДРАТИЧНЫХ ФОРМ И СПЕКТР СИНГУЛЯРНЫХ ГРАНИЧНЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 15 XII 1958)

В настоящей заметке мы исследуем спектр полуограниченных сингулярных граничных задач с помощью одного приема, основанного на теории К. Фридрихса ⁽¹⁾ квадратичных форм. Решение рассматриваемых нами вопросов в существенном приводится к установлению признаков компактности некоторых семейств функций в соответствующих гильбертовых пространствах *.

Сформулируем предварительно несколько вспомогательных предложений общего характера. Пусть $A[u, u]$ — замкнутая положительно-определенная квадратичная форма в гильбертовом пространстве H . Ее область определения $D[A]$ есть полное гильбертово пространство с A -метрикой $|u|_A^2 = A[u, u]$. Порожденный ⁽¹⁾ формой $A[u, u]$ самосопряженный оператор \tilde{A} имеет плотную в $D[A]$ область определения $D(\tilde{A})$.

Л е м м а 1. Пусть замкнутые положительно-определенные квадратичные формы $A[u, u]$, $C[u, u]$ удовлетворяют условиям: а) $D[A] = D[C]$; б) форма $B[u, u] = C[u, u] - A[u, u]$ имеет на $D[A]$ мажорантную форму $B_1[u, u] \geq |B[u, u]|$ такую, что из ограниченности какого-либо множества F в H вытекает компактность множества $\tilde{A}^{-1}F$ в B_1 -метрике. Тогда оператор $\tilde{A}^{-1} - \tilde{C}^{-1}$ вполне непрерывен из H в $D[A]$ и, следовательно, спектры сгущения ** \tilde{A} и \tilde{C} совпадают.

Случай полуограниченных снизу форм очевидным образом сводится к рассмотренному в лемме.

З а м е ч а н и е. Условия леммы выполнены, если форма $B[u, u]$ порождает на $D[A]$ вполне непрерывный оператор и $C[u, u] = B[u, u] + A[u, u]$. Отметим, что в этих предположениях Фридрихс ⁽¹⁾ показал, что левее нижней границы \tilde{A} спектр \tilde{C} дискретен.

Пусть теперь A, B, C — симметричные операторы в H с общей областью определения $D(A)$, $A \geq 0$, $B \geq 0$ и $C = A - B$ полуограничен снизу. Все три оператора допускают расширение по Фридрихсу до самосопряженных операторов \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} соответственно. Одновременно квадратичные формы (Au, u) , (Bu, u) , (Cu, u) расширяются до замкнутых квадратичных форм $A[u, u]$, $B[u, u]$ и $C[u, u]$, причем $D[B] \supseteq D[A]$ и форма $B[u, u]$ ограничена в пространстве $D_\varepsilon[A]$ с метрикой $|u|_\varepsilon^2 = A[u, u] + \varepsilon(u, u)$ (при любом $\varepsilon > 0$). Введем в рассмотрение спектр формы $B[u, u]$ в $D_\varepsilon[A]$.

* Аналогичные соображения были использованы автором ранее ⁽²⁾ для доказательства независимости спектра сгущения ряда эллиптических краевых задач от формы регулярной части границы и условий на ней. (Бликие результаты И. М. Глазман ^(3а) получил другим методом; см. также ⁽⁴⁾.)

** В спектр сгущения входят точки непрерывного спектра и собственные значения бесконечной кратности.

Лемма 2. Общая кратность спектра оператора \tilde{C} в H , лежащего левее точки $-\varepsilon < 0$, равна общей кратности спектра формы $B[u, u]$ в $D_\varepsilon[A]$, лежащего правее единицы.

Предельным случаем леммы 2 является

Лемма 3. Пусть $(\tilde{A}u, u) > 0$ при $u \neq 0$ и пространство $D_0[A]$ получено пополнением $D(\tilde{A})$ по норме $|u|_0^2 = (\tilde{A}u, u)$. Если форма $B[u, u]$ допускает замыкание в $D_0[A]$, то общая кратность отрицательного спектра оператора \tilde{C} в H равна общей кратности спектра правее единицы формы $B[u, u]$ в $D_0[A]$.

Леммы 2 и 3 приводят к следующему утверждению:

Следствие. Для того чтобы отрицательный спектр оператора $\widetilde{hA - B}$ при любом $h > 0$ был дискретным (конечным), необходимо и достаточно, чтобы форма $B[u, u]$ порождала в $D_1[A]$ ($D_0[A]$) вполне непрерывный оператор.

Переходя к приложениям, заметим, что в приводимых ниже примерах сингулярная точка находится на бесконечности. Однако аналогичным образом могут быть рассмотрены и другие сингулярные задачи ⁽²⁾. Начнем с приложений леммы 1, не стремясь к наиболее общим формулировкам.

1. Оператор \tilde{C} порожден в $L_2(0, \infty)$ квадратичной формой

$$\sum_{k=0}^n \int_0^\infty p_k(x) |u^{(k)}(x)|^2 dx, \quad (1)$$

полученной замыканием с гладких финитных вблизи $x=0$ и $x=\infty$ функций. Коэффициенты $p_k(x)$ непрерывны, $\alpha \geq p_n(x) \geq \gamma > 0$ и

$$\int_x^{x+\beta} |p_k(x) - \delta_k^n| dx \rightarrow 0$$

при $x \rightarrow \infty$ для какого-либо $\beta > 0$. Тогда непрерывный спектр оператора \tilde{C} совпадает с $[0, \infty)$ (ср. ^(3б, в)). В этом примере, как и в следующих, исследование младших членов сводится к использованию замечания, в то время как старший член требует непосредственного применения леммы 1.

2. Пусть в (1) $p_k(x) \geq 0$, $k=1, \dots, n-1$, $p_0(x) \geq 1$, $p_n(x) > 0$ и пусть в $p_k(x)$ внесены возмущения $q_k(x)$ такие, что $|q_k(x)| p_k^{-1}(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$ ($k=0, \dots, n$) и $p_n(x) + q_n(x) > 0$. Непрерывный спектр оператора, порожденного (1), при этом не изменится. Далее, если $\gamma_k = \lim_{x \rightarrow \infty} p_k(x) x^{-2k}$, $k=0, \dots, n$, то левее точки $\gamma = \sum_{k=0}^n 2^{-2k} [(2k-1)!!]^2 \gamma_k$ спектр оператора

формы (1) дискретен.

3. Пусть в $L_2(E_m)$ квадратичная форма

$$\sum_{|\alpha|=n} \int_{E_m} |D^\alpha u|^2 dx + \sum_{k=0}^{n-1} \int_{E_m} \mathcal{L}_k(u, u) dx \quad (2)$$

получена замыканием с гладких финитных функций. Здесь $D^\alpha = D_1^{\alpha_1} \dots D_m^{\alpha_m}$, $D_l = \frac{\partial}{\partial x_l}$ и $|\alpha| = \alpha_1 + \dots + \alpha_m$; $\mathcal{L}_k(u, u)$ — квадратичная форма относи-

* $D_0[A]$, вообще говоря, не является частью H .

** Оператор \tilde{C} определяется дифференциальным выражением $\sum_{k=0}^n (-1)^k D^k p_k D^k u$ при ус-

ловии $u(0) = \dots = u^{(n-1)}(0) = 0$. Эти условия могут быть заменены любыми другими самосопряженными условиями (з в, г).

тельно производных порядка k ; $M_k(x)$ — наибольшее (по модулю) собственное значение формы \mathcal{L}_k в точке x . Если $M_k(x) \rightarrow 0$ при $|x| \rightarrow \infty$ ($k = 0, \dots, n-1$), то спектр сгущения дифференциального оператора, порожденного (2), совпадает с $[0, \infty)$. Отметим, что, как и в примере 1, можно было бы внести возмущение и в старшие члены.

4. Утверждения примера 2 также переносятся на многомерные задачи. Приведем формулировку в простейшем случае. Спектры сгущения двух операторов Шредингера $-\Delta u + p_k(x)u$, $p_k(x) \geq 1$ ($k = 1, 2$) совпадают, если $|p_2(x) - p_1(x)| p_1^{-1}(x) \rightarrow 0$ при $|x| \rightarrow \infty$.

5. Соображения, близкие к лемме 1, применимы и к некоторым несамосопряженным задачам. Так, в предыдущем примере можно было бы рассмотреть комплексные потенциалы $p_k(x)$ (ср. (5, 6)). Пусть, далее, оператор $\mathcal{L}u = -\Delta u + a_k(x) D_k u + a(x)u$ в $L_2(E_m)$ таков, что $p(x) = a(x) - \frac{1}{2} D_k a_k(x) \geq 1$ и $\sum_{k=1}^m |a_k(x)| \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. Тогда спектр сгущения \mathcal{L}

совпадает со спектром сгущения самосопряженного оператора $-\Delta u + p(x)u$.

Перейдем к приложениям лемм 2 и 3. Рассмотрим, например, оператор Шредингера $Mu = -h\Delta u - p(x)u$, $p(x) > 0$, $h > 0$ в $L_2(E_m)$.

Теорема 1. Для того чтобы отрицательный спектр оператора M был при всех $h > 0$ дискретным (конечным), необходимо и достаточно, чтобы всякое множество функций, ограниченное в метрике интеграла

$$\int_{E_m} (|\nabla u|^2 + |u|^2) dx \quad \left(\int_{E_m} |\nabla u|^2 dx \right),$$

было компактным в метрике интеграла

$$\int_{E_m} p |u|^2 dx.$$

При $m = 1$ условия теоремы 1 равносильны соответственно условиям $\int_x^{x+\beta} p dx \rightarrow 0$ или $x \int_x^\infty p dx \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. Второе условие (критерий дискрет-

ности спектра струны (7)) в терминах осцилляционности (3д) было по существу получено в работе (8) (см. также (9)). Получение аналогичных критериев в случае $m > 1$ наталкивается на трудности той же природы, что и в вопросе о дискретности спектра оператора Шредингера (10). Простые достаточные условия могут быть получены из теоремы 1 при $m > 1$ без труда. Отметим, что теорема 1 выделяет потенциалы $p(x)$, «квазиклассические» относительно поведения отрицательного спектра.

Аналогичным образом могут быть разобраны некоторые другие задачи. Рассмотрим, в частности, оператор $ly = (-1)^n h y^{(2n)} - p(x)y$ при $h, p(x) > 0$ и при каких-либо самосопряженных граничных условиях в нуле.

Теорема 2. Для того чтобы непрерывный спектр оператора l при всех $h > 0$ совпадал с $[0, \infty)$, необходимо и достаточно, чтобы $\int_x^{x+\beta} p dx \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. Для того чтобы отрицательный спектр l был конечным при всех $h > 0$, необходимо и достаточно, чтобы $x^{2n-1} \int_x^\infty p(x) dx \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$ *.

В заключение приведем утверждение, касающееся асимптотики собственных значений при малых h .

* Последнее условие есть критерий дискретности спектра задачи $(-1)^n y^{(2n)} = \mu p(x)y$, $y(0) = \dots = y^{(n-1)}(0) = 0$ на полуси. Соответствующий критерий компактности был получен автором совместно с Б. С. Павловым.

Теорема 3*. В ограниченной области Ω пространства E_3 с кусочно-гладкой границей S число отрицательных значений задачи $-\hbar\Delta u = -p(x)u = \lambda u$, $u|_S = 0$ ($\hbar, p(x) > 0$) при $\hbar \rightarrow 0$ асимптотически равно $(6\pi^2)^{-1} \hbar^{-3/2} \int_{\Omega} [p(x)]^{1/2} dx$.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
10 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Friedrichs, Math. Ann., 109, Н. 4—5 (1934). ² М. Ш. Бирман ДАН, 97, № 1 (1954). ³ И. М. Глазман, а) Матем. сборн., 35, в. 2 (1954); б) ДАН 87, № 1 (1952); в) Автореферат докторской диссертации, Харьков, 1958; г) ДАН, 80, № 2 (1951); д) ДАН, 118, № 3 (1958). ⁴ А. Я. Повзнер, Матем. сборн., 32, в. 1 (1953), ⁵ И. М. Гельфанд, Усп. матем. наук, 7, в. 6 (1952). ⁶ В. Б. Лидский ДАН, 112, № 6 (1957). ⁷ И. С. Кац, М. Г. Крейн, Изв. высш. учебн. завед. матем., № 2 (3) (1958). ⁸ E. Hille, Trans. Am. Math. Soc., 64, 234 (1948). ⁹ Z. Nehari, Trans. Am. Math. Soc., 85, 428 (1957). ¹⁰ А. М. Молчанов, Тр. Моск. матем. общ., 2 (1953). ¹¹ Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, М.—Л., 1948.

* Для $p = p(|x|)$ и $\Omega = E_3$ аналогичное утверждение приведено в (11).

Р. В. ГАМКРЕЛИДЗЕ

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПО БЫСТРОДЕЙСТВИЮ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОГРАНИЧЕННЫХ ФАЗОВЫХ КООРДИНАТАХ

(Представлено академиком Л. С. Понтрягиным 25 XII 1958)

1°. Принцип максимума. В работах (1-6) изложены результаты исследований по теории оптимальных процессов, которые ведутся в семинаре Л. С. Понтрягина по теории колебаний и автоматического регулирования. Заключительным этапом этих исследований явилось доказательство общего принципа максимума (5, 6), дающего необходимое условие, которому удовлетворяет всякое решение следующей оптимальной задачи.

Пусть векторная функция $f(x, u) = (f^1(x, u), \dots, f^n(x, u))$ от переменных x, u определена и непрерывна на прямом произведении $(x, u) \in X^n \cdot \Omega$, $x \in X^n$, $u \in \Omega$, где X^n — n -мерное фазовое пространство задачи, Ω — произвольное хаусдорфово топологическое пространство — пространство возможных значений управляющего параметра u ; кроме того, предполагается, что функции $f^i(x, u)$, $i = 1, \dots, n$, непрерывно дифференцируемы в каждой точке (x, u) по всем координатам вектора $x = (x^1, \dots, x^n)$.

Уравнение движения фазовой точки x имеет вид

$$\dot{x} = f(x, u). \quad (1)$$

В X^n заданы две точки ξ_1, ξ_2 . Требуется в классе допустимых управлений (например, в классе измеримых ограниченных или кусочно-непрерывных управлений) выбрать такую функцию $u(t)$, $T_1 \leq t \leq T_2$ (T_1, T_2 произвольны), для которой соответствующая траектория $x(t)$ уравнения (1) соединяет точки ξ_1, ξ_2 и интеграл $\int_{T_1}^{T_2} L(x(t), u(t)) dt$ обращается в минимум.

При $L(x, u) \equiv 1$ сформулированная задача превращается в оптимальную по быстродействию задачу (1, 4).

Принцип максимума формулируется в этом случае следующим образом.

Если $x(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, — оптимальная (по быстродействию) траектория уравнения (1), $u(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, — соответствующее оптимальное управление, то найдется такая непрерывная, не равная нулю ковариантная вектор-функция $\psi(t) = (\psi_1(t), \dots, \psi_n(t))$, $t_1 \leq t \leq t_2$, что на отрезке $t_1 \leq t \leq t_2$ выполняется следующая гамильтонова система уравнений:

$$\dot{x}^i = \frac{\partial H}{\partial \psi_i}, \quad \dot{\psi}_i = - \frac{\partial H}{\partial x^i},$$

$$H(x(t), \psi(t), u(t)) = M(x(t), \psi(t)) = \text{const} \geq 0, \quad (2)$$

где гамильтонова функция $H(x, \psi, u) = \psi \cdot f(x, u) = \psi_\alpha f^\alpha(x, u)$, $M(x, \psi) = \sup_{u \in \Omega} H(x, \psi, u)$.

Пространство возможных значений Ω управляющего параметра может, в частности, являться замкнутой областью r -мерного линейного пространства. Множество же возможных значений фазовой точки x должно совпадать со всем пространством X^n ; в противном случае принцип максимума

перестает быть верным. Однако случай, когда множество возможных значений фазовой точки представляет собой замкнутую область в X^n с кусочно-гладкой границей, имеет важное значение для приложений.

В настоящей заметке сформулированы полученные мною в семинаре Л. С. Понтрягина результаты для оптимальных по быстродействию процессов при ограниченных фазовых координатах. Для простоты формулировок рассмотрен случай, когда область возможных значений фазовой точки имеет гладкую границу. Случай области с кусочно-гладкой границей исследуется идентичным образом. Переход от рассмотренного в заметке случая к общему, когда минимизируется интеграл, осуществляется так же, как аналогичный переход в задаче, изученной в (5, 6).

2°. Постановка задачи. Пусть Ω — замкнутая область r -мерного линейного пространства $E^r \ni u = (u^1, \dots, u^r)$, заданная системой неравенств $q_i(u) \leq 0, i = 1, \dots, m$.

Класс допустимых управлений состоит из всех кусочно-непрерывных, кусочно-гладких вектор-функций $u(t) = (u^1(t), \dots, u^r(t))$ с разрывами первого рода, определенных на произвольном отрезке $t_1 \leq t \leq t_2$ и со значениями в Ω в каждый момент времени. Пусть в фазовом пространстве X^n формулируемой задачи задана замкнутая область G с гладкой границей неравенством $g(x^1, \dots, x^n) = g(x) \leq 0$, где функция $g(x)$ имеет непрерывные вторые частные производные в окрестности границы $g(x) = 0$ и вектор $\text{grad } g(x) = (\partial g / \partial x^1, \dots, \partial g / \partial x^n) = (g_1(x), \dots, g_n(x))$ не обращается там в нуль.

Закон движения фазовой точки $x = (x^1, \dots, x^n) \in X^n$ задается нормальной системой дифференциальных уравнений

$$\dot{x}^i = f^i(x, u), \quad (3)$$

где вектор-функция $f(x, u) = (f^1(x, u), \dots, f^n(x, u))$ определена на прямом произведении $G^* \cdot \Omega^*$, где G^*, Ω^* — открытые множества пространств X^n, E^r , содержащие, соответственно, G, Ω , и непрерывно дифференцируема там по всем координатам векторов x, u .

Формулировка задачи. В фазовом пространстве X^n заданы две точки ξ_1, ξ_2 , лежащие в замкнутой области G ; требуется выбрать допустимое управление так, чтобы фазовая точка, двигаясь по траектории системы (3), целиком лежащей в замкнутой области G , перешла из положения ξ_1 в положение ξ_2 за минимальное время.

Такое управление назовем оптимальным управлением, соответствующую траекторию — оптимальной траекторией.

3°. Оптимальные траектории на границе области G . Введем обозначения $p(x, u) = \text{grad } g(x) \cdot f(x, u) = g_\alpha(x) f^\alpha(x, u)$, $\text{grad } p(x, u) = (\partial p / \partial u^1, \dots, \partial p / \partial u^r)$. Для того чтобы траектория $x(t)$ системы (3), соответствующая управлению $u(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, целиком лежала на границе $g(x) = 0$ области G , необходимо и достаточно, чтобы $p(x(t), u(t)) \equiv 0$, $t_0 \leq t \leq t_2$, $g(x(t_1)) = 0$.

Точку x границы $g(x) = 0$ назовем регулярной относительно точки $u \in \Omega$, удовлетворяющей условиям

$$q_{i_1}(u) = \dots = q_{i_s}(u) = 0, \quad q_j(u) < 0, \quad j \neq i_1, \dots, i_s, \quad (4)$$

если $p(x, u) = 0$ и векторы $\text{grad } p(x, u), \text{grad } q_{i_1}(u), \dots, \text{grad } q_{i_s}(u)$ независимы. Обозначим через $\omega(x)$ множество тех $u \in \Omega$, относительно которых точка x регулярна. Траекторию $x(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, системы (3), соответствующую управлению $u(t)$ и целиком лежащую на границе $g(x) = 0$, назовем регулярной, если $u(t) \in \omega(x(t))$, $t_1 \leq t \leq t_2$. Через $\psi = (\psi_1, \dots, \psi_n)$ обозначим ковариантный вектор пространства X^n . Пусть ψ лежит на границе $g(x) = 0$. Верхнюю грань функции $H(x, \psi, u) = \psi \cdot f(x, u) = \psi_\alpha \cdot f^\alpha(x, u)$ при фиксиро-

ванных x, ψ и u меняющемся в $\omega(x)$ обозначим через $m(x, \psi)$: $m(x, \psi) = \sup_{u \in \omega(x)} H(x, \psi, u)$. (Нас будут интересовать только те точки x границы $g(x) = 0$, для которых $\omega(x)$ не пусто.)

Если x — регулярная точка границы $g(x) = 0$ относительно u , где u удовлетворяет условиям (4) и $H(x, \psi, u) = m(x, \psi)$, то по правилу множителей Лагранжа

$$\text{grad } H(x, \psi, u) = \left(\frac{\partial H}{\partial u^1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial u^r} \right) = \lambda \text{grad } p(x, u) + \sum_{k=1}^s \mu_k \text{grad } q_{i_k}(u). \quad (5)$$

Регулярную траекторию $x(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, системы (3), соответствующую допустимому управлению $u(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, и целиком лежащую на границе $g(x) = 0$ области G , назовем экстремальной траекторией, $u(t)$ — соответствующим экстремальным управлением, если существует такая ненулевая непрерывная кусочно-гладкая вектор-функция $\psi(t) = (\psi_1(t), \dots, \psi_n(t))$, $t_1 \leq t \leq t_2$, что на отрезке $t_1 \leq t \leq t_2$ выполняется следующая система уравнений

$$p(x, u) = 0, \quad \dot{x}^i = -\frac{\partial H}{\partial \psi_i}, \quad \dot{\psi}_i = -\frac{\partial H}{\partial x^i} + \lambda(t) \frac{\partial p}{\partial x^i}, \quad (6)$$

$$H(x, \psi, u) = m(x, \psi) \geq 0,$$

где вектор $\psi(t_1)$ не коллинеарен вектору $\text{grad } g(x(t_1))$ и кусочно-гладкая функция $\lambda(t)$ определяется в каждый момент времени из формулы (5). Кроме того, для экстремальности требуется, чтобы для каждого t отрезка $t_1 \leq t \leq t_2$ вектор $\frac{d\lambda}{dt} \text{grad } g(x(t))$ был направлен внутрь области G или обращался в нуль.

Нетрудно доказать, что вдоль всякой экстремальной траектории $H(x(t), \psi(t), u(t)) = m(x(t), \psi(t)) = \text{const} \geq 0$.

Теорема 1. *Всякая регулярная оптимальная траектория системы (3), целиком лежащая на границе области G , и соответствующее оптимальное управление являются экстремальными.*

4°. Условия скачка. Пусть $x(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, — оптимальная траектория, лежащая в (замкнутой) области G . Пусть она регулярна, т. е. регулярен всякий ее участок, лежащий на границе области. Точку $x(\tau)$ траектории, лежащую на границе области, назовем точкой стыка, если $t_1 < \tau < t_2$ и существует такое $\varepsilon > 0$, что хотя бы один из участков траектории $x(t)$ при $\tau - \varepsilon < t < \tau$ или $\tau < t < \tau + \varepsilon$ лежит в открытом ядре области G . Для определенности будем считать, что открытому ядру области принадлежит участок траектории при $\tau - \varepsilon < t < \tau$. Время τ назовем моментом стыка. Пусть $x(\tau)$ — единственная точка стыка оптимальной траектории $x(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$; $u(t)$ — соответствующее оптимальное управление. Участок траектории при $t_1 < t < \tau$ лежит в открытом ядре области G . Что же касается участка при $\tau \leq t < t_2$, то либо он целиком лежит на границе области, либо участок $\tau < t < t_2$ также принадлежит открытому ядру области и точка $x(\tau)$ является единственной точкой траектории, лежащей на границе области (за исключением, быть может, концевых точек).

Следовательно, участок $x(t)$, $t_1 \leq t \leq \tau$, удовлетворяет принципу максимума (п. 1°). Соответствующая этому участку вектор-функция $\psi(t)$ непрерывна на отрезке $t_1 \leq t \leq \tau$ и функция $H(x(t), \psi(t), u(t)) = \text{const} = c \geq 0$ при $t_1 \leq t \leq \tau$. Участок $x(t)$ при $\tau \leq t \leq t_2$ также удовлетворяет либо системе (6), либо системе (2); соответствующая этому участку вектор-функция $\bar{\psi}(t)$ также непрерывна на отрезке $\tau \leq t \leq t_2$ и функция $H(x(t), \bar{\psi}(t), u(t)) = \text{const} = \bar{c} \geq 0$ при $\tau \leq t \leq t_2$.

Мы будем говорить, что в изолированной точке стыка $x(\tau)$ регулярной оптимальной траектории $x(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$, выполняется условие скачка, если существует такой участок $x(t)$, $t_3 \leq t \leq t_4$, что интервал $t_3 < t < t_4$ является максимальным интервалом отрезка $t_1 \leq t \leq t_2$, содержащим единственный момент стыка τ , и определенные выше вектор-функции $t_3 \leq t \leq \tau$; $\bar{\psi}(t)$, $\tau \leq t \leq t_4$, можно подобрать таким образом, чтобы выполнялось одно из следующих двух соотношений (7), (8):

$$\bar{\psi}(\tau) - \psi(\tau) = \mu \operatorname{grad} g(x(\tau)), \quad c = \bar{c}; \quad (7)$$

$$\psi(\tau) = \mu \operatorname{grad} g(x(\tau)), \quad c = 0, \quad (8)$$

где μ — действительное число.

Теорема 2. Пусть регулярная оптимальная траектория, лежащая в замкнутой области G , содержит конечное число точек стыка. Тогда в каждой точке стыка выполняется условие скачка.

5°. Общее правило для определения регулярных оптимальных траекторий. Объединяя принцип максимума (п. 1°) с теоремами 1 и 2, мы приходим к следующему общему правилу для определения регулярных оптимальных траекторий.

Пусть оптимальная траектория $x(t)$ целиком лежит в замкнутой области G , содержит конечное число точек стыка и всякий участок ее, лежащий на границе области, регулярен. Тогда всякий участок траектории, целиком лежащий в открытом ядре области G (за исключением, быть может, концов), удовлетворяет условию максимума (п. 1°); всякий участок ее, лежащий на границе области G , является экстремалью (в смысле п. 3°); в каждой точке стыка выполняется условие скачка.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
17 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Л. С. Понтрягин, ДАН, 110, № 1, 7 (1956). ² Р. В. Гамкрелидзе, ДАН, 116, № 1, 9 (1957). ³ Р. В. Гамкрелидзе, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, 449 (1958). ⁴ В. Г. Болтянский, ДАН, 119, № 6, 1070 (1957). ⁵ Р. В. Гамкрелидзе, ДАН, 123, № 2, 223 (1958). ⁶ Л. С. Понтрягин, Усп. матем. наук, 14, в. 1,3 (1959).

В. А. КОНДРАТЬЕВ

РАСШИРЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 25 XII 1958)

В настоящей работе рассматриваются операторы, порожденные дифференциальным выражением

$$l(y) = (p_0 y^{(n)})^{(n)} + (p_1 y^{(n-1)})^{(n-1)} + \dots + p_n y,$$

где $p_i(x)$ — комплекснозначные непрерывные функции вещественного переменного x , определенные на (a, b) , $-\infty \leq a < b \leq +\infty$, причем $p_0(x) \neq 0$. Дальнейшее изложение ведется при $a=0$, $b=+\infty$, хотя это не меняет существа дела. Кроме того, считаем, что $p_i(x)$ непрерывны при $x=0$.

Мы будем записывать $l(y)$ в другом виде, а именно:

$$l(y) = l_1(y) + il_2(y). \quad (1)$$

Здесь $l_1(y)$ и $l_2(y)$ — симметрические дифференциальные выражения с вещественными коэффициентами. Положим еще $m(y) = l_1(y) - il_2(y)$.

Дадим определения, нужные для дальнейшего. L — оператор, порожденный дифференциальным выражением (1), область определения которого состоит из функций $y(x)$, принадлежащих $L_2(0, \infty)$, все квазипроизводные которых до $(2n-1)$ -го порядка включительно абсолютно непрерывны, а $l(y)$ принадлежит $L_2(0, \infty)$. Оператор L_0 — сужение L на функции, обращающиеся в нуль вне некоторых интервалов $(\alpha, \beta) \subset (0, \infty)$, вообще говоря, различных для различных функций. Оператор L_0 допускает замыкание, которое обозначим L_0^* . (Аналогично M и M_0 — операторы, порожденные дифференциальным выражением $m(y)$.) Легко доказать, что L_0, L, M_0 и M — замкнутые операторы с областью определения, плотной в $L_2(0, \infty)$, и $L_0^* = M$, $M_0^* = L$.

Мы скажем, что точка λ принадлежит ядру спектра L_0 , если существует последовательность y_n такая, что $\|y_n\| = 1$ и $\|L_0 y_n - \lambda y_n\| \rightarrow 0$. Отметим, что ядро спектра не изменится, если к $p_n(x)$ добавит слагаемое, стремящееся к нулю. Дополнение к ядру спектра в комплексной λ -плоскости называется полем регулярности. Если λ принадлежит полю регулярности, то индексом дефекта n_λ назовем размерность подпространства решений уравнения $My - \bar{\lambda}y = 0$.

Оператор L_u называется расширением оператора L_0 , если $D_{L_0} \subset D_{L_u} \subset D_L$, где D_{L_0} , D_{L_u} и D_L — области определения операторов L_0, L_u и L . Кроме того, считаем, что L_u порожден дифференциальным выражением (1). Если области определения M_0 и M обозначить D_{M_0} и D_M , то $D_{L_0} = \bar{D}_{M_0}$, $D_L = \bar{D}_M$, где \bar{D}_M и \bar{D}_{M_0} — совокупность функций, комплексно сопряженных соответственно к D_M и D_{M_0} . Точка λ регулярна для оператора

L_u , если $L_u - \lambda E$ имеет ограниченный обратный, определенный во всем пространстве. В противном случае λ — точка спектра L_u .

Обозначим через \mathfrak{M}_λ совокупность решений уравнения $Mx - \bar{\lambda}x = 0$. Пусть x_1, \dots, x_n — базис в \mathfrak{M}_λ . Каждое из уравнений $(L - \lambda E)y = x_i$ имеет хотя бы одно решение y_i .

Подпространство, натянутое на y_i , обозначим \mathfrak{M}_λ .

Теорема 1. *Имеет место разложение*

$$D_L = D_{L_0} + \mathfrak{M}_\lambda + \bar{\mathfrak{M}}_\lambda, \quad (2)$$

причем D_{L_0} , \mathfrak{M}_λ и $\bar{\mathfrak{M}}_\lambda$ линейно независимы.

Следствие 1. Так как $\dim \mathfrak{M}_\lambda = \dim \bar{\mathfrak{M}}_\lambda = n_\lambda$, то $n_\lambda = \frac{1}{2} \dim (D_L/D_{L_0})$, где D_L/D_{L_0} — фактор-пространство D_L по D_{L_0} .

Следствие 2. Так как D_{L_0} и D_L не зависят от λ , а разложение (2) имеет место для любой точки поля регулярности, то n_λ не зависит от λ , лишь бы λ была точкой поля регулярности.

Это утверждение было известно ранее для связных компонент поля регулярности. Отметим, что следствие 2 имеет место не только для оператора L_0 , но и для более общих I -симметрических операторов, рассмотренных И. М. Глазманом ⁽¹⁾.

Следствие 3. Если к $p_n(x)$ прибавить ограниченное слагаемое, то n не изменится.

Общее для всех λ из поля регулярности число n_λ будем обозначать n' . Его свойства аналогичны свойствам дефектного числа симметрического оператора ⁽²⁾. Так, если при каком-либо λ число решений уравнения $m(y) = \bar{\lambda}y$ окажется меньше n' , то λ принадлежит ядру спектра L_0 ; имеет место неравенство $n \leq n' \leq 2n$; n' не меняется при изменении $p_i(x)$ на конечном отрезке; если существуют комплексные числа a_1, \dots, a_n такие, что разности $p_i(x) - a_i$ стремятся к нулю или суммируемы, а $p_0(x) = 1$, то $n' = n$. Пусть R — связная компонента в поле регулярности. Известно ⁽³⁾, что спектр любого расширения L_u либо заполняет всю R , либо имеет в R счетное число изолированных собственных значений, каждое из которых конечной кратности (т. е. дискретен в R). Дадим описание расширений второго типа. Пусть U — произвольное линейное преобразование \mathfrak{M}_λ в $\bar{\mathfrak{M}}_\lambda$, где λ — произвольная точка R . Обозначим через D_1 подпространство элементов $x + Ux$, где x пробегает все \mathfrak{M}_λ .

Рассмотрим расширение L_u , которое получается добавлением к D_{L_0} подпространства D_1 . Это расширение имеет регулярную точку λ , и, следовательно, его спектр дискретен в R . Можно показать обратное: что всякое расширение, спектр которого дискретен в R , получается добавлением к D_0 некоторого подпространства D_1 , состоящего из векторов $x + Ux$, где x пробегает все \mathfrak{M}_λ . Это устанавливает изоморфизм между расширениями и матрицами порядка n' . Всякое расширение характеризуется наложением краевых условий в 0 и ∞ . Близкий к этому способ описания расширений имеется у Рота ⁽⁵⁾. Отметим, что для наших операторов постоянно индекса дефекта дает возможность утверждать, что существуют расширения, спектр которых дискретен во всем поле регулярности. Рассмотрим случай $l(y) = -y'' + p(x)y$, где $p(x)$ — вещественная функция, а индекс дефекта (1.1). В этом случае за R можно принять верхнюю или нижнюю комплексную полуплоскость. Доказывается, что спектр расширений этого оператора $\alpha y(0) + \beta y'(0) = 0$ при любых комплексных α и β , одновременно не равных нулю, имеет в верхней и нижней комплексной полуплоскости лишь изолированные конечнократные собственные значения, и обратно, все расширения, спектр которых дискретен в верхней и нижней комплексной полуплоскости, определяются краевым условием вида: $\alpha y(0) + \beta y'(0) = 0$. Если ядро спектра состоит из изолированных точек, то за R можно принять все

поле регулярности, и, значит спектр всякого расширения либо дискретен, либо заполняет всю плоскость, причем существуют расширения обоих типов. Приведем критерии, когда это выполняется.

Теорема 2. Если спектр самосопряженных расширений, порожденных дифференциальным выражением $l_1(y)$, дискретен и полуограничен, то спектр любого расширения L_u , порожденного $l_1(y) + il_2(y)$, либо дискретен, либо заполняет всю плоскость.

То же верно, если в формулировке теоремы $l_1(y)$ заменить на $l_2(y)$.

Следствие 1. Если $l(y) = (-1)^n y^{(2n)} + q(x)y + ip(x)y$ и $\lim_{x \rightarrow +\infty} Aq(x) + Bp(x) = +\infty$, то спектр всякого расширения либо дискретен, либо заполняет всю плоскость.

Следствие 2. Если $l_1(y) = (-1)^n (p_0 y^{(n)})^{(n)} + (p_1 y^{(n-1)})^{(n-1)} + \dots + p_n y$, где $p_0 \geq \alpha_0 > 0$, $(-1)^{n-k} p_k \geq \alpha_k > -\infty$, а $p_n(x) \rightarrow +\infty$, то спектр любого расширения $l_1(y) + il_2(y)$ либо дискретен, либо заполняет всю плоскость.

Теорема 3. Если $l_2(y) = qy$ и $\lim_{x \rightarrow +\infty} |q(x)| = +\infty$, то спектр всякого расширения либо дискретен, либо заполняет всю плоскость.

При выполнении условий теорем 2 и 3 можно показать, что резольвента всякого расширения L_u вполне непрерывна в любой точке регулярности. Последние две теоремы обобщают условия дискретности спектра, данные В. Б. Лидским⁽⁴⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Крейн, И. Ц. Гохберг, Усп. матем. наук, 13, 2, 3 (1958).
² М. А. Наймарк, Линейные дифференциальные операторы, М., 1954.
³ И. М. Глазман, ДАН, 115, № 2, 214 (1957). ⁴ В. Б. Лидский, ДАН, 113, № 1, 28 (1957). ⁵ G. Rota, Comm. Pure and Appl. Math., 11, 1, 23 (1958).

Л. Н. КОРОЛЕВ

О ПЕРЕКЛЮЧАЮЩЕЙ ФУНКЦИИ УСТРОЙСТВА ПОИСКОВ ПО ТАБЛИЦЕ

(Представлено академиком С. А. Лебедевым 16 XII 1958)

I. Постановка задачи. Требуется построить переключающую схему, которая, получив на вход двоичный код слова, принадлежащего некоторому фиксированному конечному словарю, на выходе выдавала бы номер этого слова в словаре, т. е. требуется построить схему, осуществляющую поиски по заданной таблице.

Предполагается, что таблица представляет собой матрицу A из m столбцов и n строк, элементами которой служат нули и единицы. Номера строк таблицы также могут быть представлены в виде матрицы B , у которой n строк и $k = E(\log_2(n - 1)) + 1$ столбцов. Таким образом, задача сводится к созданию переключающей схемы, которая преобразует строку матрицы A в соответствующую строку матрицы B , причем в качестве переменных в функцию, описывающую эту переключающую схему, должны входить названия столбцов матрицы A .

II. Определения и обозначения. Рассматриваются векторы с компонентами из нулей и единиц. Векторы обозначаются большими латинскими буквами, их компоненты — малыми. Например: $A = (a_1, a_2, \dots, a_n)$.

Для обозначения операций булевой алгебры воспользуемся символами: $+$ ($1 + 1 = 1 + 0 = 0 + 1 = 1$; $0 + 0 = 0$); \cdot ($1 \cdot 1 = 1$; $1 \cdot 0 = 0 \cdot 1 = 0 \cdot 0 = 0$); отрицание $\bar{}$ ($\bar{1} = 0$; $\bar{0} = 1$).

Логическая сумма и произведение векторов определяются обычным образом:

$$A \cdot B = (a_1, a_2, \dots, a_n) \cdot (b_1, b_2, \dots, b_n) = (a_1 b_1, a_2 b_2, \dots, a_n b_n);$$
$$A + B = (a_1, a_2, \dots, a_n) + (b_1, b_2, \dots, b_n) = (a_1 + b_1, a_2 + b_2, \dots, a_n + b_n).$$

Аналогично определяется отрицание вектора:

$$\bar{A} = (\bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots, \bar{a}_n).$$

Понятие произведения и суммы вектора и числа определяется так:

$$a \cdot B = (a b_1, a b_2, \dots, a b_n), \quad a + B = (a + b_1, a + b_2, \dots, a + b_n).$$

Если дана F — некоторая булева функция, содержащая знаки $+$, \cdot , $\bar{}$ и скобки, то логической комбинацией векторов A, B, \dots, C мы назовем вектор, компоненты которого построены следующим образом: $F(A, B, \dots, C) = (F(a_1, b_1, \dots, c_1), F(a_2, b_2, \dots, c_2), \dots, F(a_n, b_n, \dots, c_n))$.

Определение логической комбинации похоже на определение линейной комбинации векторов в обычной алгебре.

В дальнейшем изложении мы будем опускать эпитет «логический» и будем говорить просто о суммах, произведениях, комбинациях.

III. Леммы и теоремы.

Лемма 1. Для любой матрицы A с разными строками можно найти комбинацию ее столбцов, производящую вектор, у которого только одна компонента отлична от нуля.

Формулируя леммы 2 и 3, мы будем предполагать, что в матрице A нет совпадающих строк.

Лемма 2. Можно так переставить строки матрицы A и так выбрать n комбинаций столбцов переставленной матрицы A' , чтобы их последовательность составляла квадратную матрицу n -го порядка треугольного вида, у которой по диагонали идут единицы, а под диагональю нули.

Комбинации, образующие треугольную матрицу, мы обозначим

$$F_1, F_2, \dots, F_n.$$

Пусть столбцы исходной матрицы A_1, A_2, \dots, A_m , а ее элементы a_{ij} (i — номер строки, j — номер столбца); тогда

$$F_i = \prod_{j=1}^m (\bar{a}'_{ij} + A_j), \quad i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (1)$$

$F_n = \bar{A}_1$, если матрица A содержит нулевую строку, и F_n определяется по формуле (1) в противном случае. Штрих указывает, что в формуле (1) взяты элементы матрицы A' .

Лемма 3. Последовательность комбинаций, определяемых формулами: $E_1 = F_1$; $E_j = \bar{F}_1 \cdot \bar{F}_2 \cdot \dots \cdot \bar{F}_{j-1} \cdot F_j$ ($j = 2, 3, \dots, n$), образует единичную матрицу E ($e_{ij} = 0$, если $i \neq j$; $e_{ij} = 1$, если $i = j$).

Теорема 1. Столбцы любой n -строчной матрицы B могут быть получены комбинацией столбцов n -строчной матрицы A , если строки матрицы A попарно различны (нет совпадающих строк).

По аналогии с матричными уравнениями обычной алгебры мы напишем уравнение

$$A * X = B, \quad (2)$$

в котором A и B — матрицы с одинаковым количеством n строк; символ X означает «вектор» булевых функций X_i :

$$X = (X_1, X_2, \dots, X_k),$$

определенных над столбцами матрицы A ; k — число столбцов матрицы B и символ $*$ обозначает процедуру получения столбцов матрицы B как комбинаций столбцов матрицы A по формулам X_i .

Необходимые и достаточные условия разрешимости уравнения (2) следующие:

Для того чтобы уравнение (2) имело решение, необходимо и достаточно, чтобы совпадающим строкам матрицы A соответствовали совпадающие строки матрицы B , причем соответствие может соблюдаться только в одну сторону. Следовательно, если все строки матрицы A попарно различны, то уравнение (2) всегда имеет решение.

Если у матрицы A строки расположены в порядке убывания числа единиц в них и она не содержит нулевой строки, то X_j удовлетворяют следующему соотношению:

$$X_j = \sum_{i=1}^n b_{ij} \prod_{r=1}^{i-1} \left(\sum_{l=1}^m a_{rl} \bar{A}_l \right) \cdot \prod_{s=1}^m (\bar{a}_{is} + A_s), \quad (3)$$

где a_{ij} — элементы матрицы A ; b_{ij} — элементы матрицы B ; A_l — столбцы матрицы A ($l = 1, 2, \dots, m$).

Если матрица B есть матрица, составленная из номеров строк матрицы A , то формула (3) позволяет получить значение любого i -го разряда номера строки A по компонентам этой строки, т. е. формулы (3) определяют переключающую схему, осуществляющую поиски по таблице A .

Упрощение функций (3) при больших значениях n (таблицы большого объема) может быть выполнено с помощью электронных машин, причем степень возможного упрощения зависит от гладкости функции, которую представляет таблица A .

Уравнение (2) имеет решение также в алгебраических функциях над полем вычетов по модулю 2. Решение его дается формулой

$$X_j = \sum_{i=1}^n b_{ij} \prod_{r=1}^{i-1} \left(\prod_{l=1}^m a_{rl} (1 + A_l) \right) \cdot \prod_{s=1}^m (1 + a_{is} (1 + A_s)). \quad (4)$$

В формуле (4) символы операций следует понимать в обычном смысле арифметики над полем вычетов по модулю 2, а сумму и произведение вектора и числа в соответствии с приведенным выше определением.

Институт точной механики и вычислительной техники
Академии наук СССР

Поступило
13 XII 1958

В. Б. ЛИДСКИЙ

НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ, ИМЕЮЩИЕ СЛЕД

(Представлено академиком М. В. Келдышем 17 XII 1958)

Говорят, что вполне непрерывный самосопряженный оператор A , действующий в сепарабельном гильбертовом пространстве \mathfrak{H} , имеет след, если абсолютно сходится ряд, составленный из его собственных значений. При этом можно доказать (см., например, (1)), что, каков бы ни был ортонормированный базис φ_i ($i = 1, 2, \dots$), имеет место равенство

$$\sum_{i=1}^{\infty} (A\varphi_i, \varphi_i) = \sum_{s=1}^{\infty} \alpha_s, \quad (1)$$

α_s — собственные значения A .

Обозначим через $\{C\}$ комплексную линейную оболочку, натянутую на самосопряженные операторы, имеющие след. Легко показать, что для принадлежности некоторого оператора C указанной линейной оболочке необходимо и достаточно, чтобы сумма

$$\sum_{i=1}^{\infty} (C\varphi_i, \varphi_i) \quad (2)$$

была конечна в любом ортонормированном базисе пространства \mathfrak{H} . Так как при этом сумма (2) оказывается одной и той же в любом базисе, то, следуя М. Г. Крейну (2), мы назовем ее следом оператора C .

Условимся для краткости в случае, когда оператор принадлежит оболочке $\{C\}$, говорить, что он имеет след. След оператора будем обозначать символом $\text{Sp } C$. Операторы $\{C\}$ в кольце ограниченных операторов образуют подкольцо. Это подкольцо, как нетрудно доказать, является двусторонним идеалом. Иначе говоря, вместе с C операторы CB и BC , где B — произвольный ограниченный оператор, имеют след. Справедлива следующая теорема, обобщающая на случай произвольного оператора C формулу (1).

Теорема 1. Пусть оператор C имеет след. Тогда, каков бы ни был ортонормированный базис φ_i ($i = 1, 2, \dots$) в \mathfrak{H} , справедливо равенство

$$\sum_{i=1}^{\infty} (C\varphi_i, \varphi_i) = \sum_{s=1}^{\infty} \lambda_s, \quad (3)$$

λ_s — собственные значения C .

Доказательство этого предложения мы получаем, исследуя детерминант Фредгольма оператора C , который мы вводим по формуле:

$$D(\lambda) = \exp \left[- \int_0^{\lambda} \text{Sp } \Gamma_z dz \right], \quad (4)$$

где $\Gamma_z = C(E - zC)^{-1}$ «интегральная» резольвента оператора*.

* В случае интегральных операторов аналогичное определение вводилось в работе (4).

Используя независимость следа Γ_z от выбора базиса, нетрудно показать, что $D(\lambda)$ — целая функция, нули которой с учетом кратности совпадают с обратными величинами собственных значений оператора C . Предельным переходом от матриц конечного порядка методом, близким к методу Карлемана ⁽⁵⁾, нам удастся показать, что $D(\lambda)$ — целая функция минимального типа. Другими словами, при любом $\varepsilon > 0$

$$\lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} e^{-\varepsilon|\lambda|} D(\lambda) = 0. \quad (5)$$

Так как для оператора, имеющего след, $\sum |\lambda_s| < \infty$, то из соотношения (5) следует, что $D(\lambda)$ имеет нулевой род. Этот факт уже позволяет установить формулу (3).

Из теоремы 1 можно вывести следующий результат:

Теорема 2. Пусть оператор

$$C = C_{R\mathbb{I}} + iC_I$$

имеет след и пусть $C_R \geq 0$ (или, более обще, пусть значения квадратичной формы (Cf, f) лежат в полуплоскости). Тогда система собственных и присоединенных элементов оператора C , относящихся к ненулевым точкам спектра, полна в области значений оператора.

Располагая теоремой 1, можно для доказательства воспользоваться условием полноты М. С. Лизница ⁽⁶⁾ и Б. Р. Мукминова ⁽⁷⁾.

Заметим, что условие $C_R \geq 0$ в теореме 2 является существенным. Есть пример, где оно нарушается лишь одним собственным значением, а полнота уже не имеет места.

Теоремы 1 и 2 позволяют установить ряд новых предложений для неограниченных операторов. В частности, отправляясь от теоремы 1, можно методом аналитического продолжения, развитым И. М. Гельфандом в работе ⁽⁸⁾, получить следующий результат.

Пусть

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$$

собственные значения краевой задачи

$$-y'' + p(x)y = \lambda y,$$

где $p(x)$ — произвольная комплекснозначная функция, дифференцируемая на отрезке $[0, \pi]$ и такая, что $\int_0^\pi p(x) dx = 0$. Тогда имеет место равенство

$$\sum_{n=1}^{\infty} (\lambda_n - n^2) = -\frac{1}{4} (p(0) + p(\pi)).$$

Используя теорему 2, можно установить далее следующий факт (ср. ⁽⁹⁾).

Пусть L — сильно эллиптический оператор в смысле М. И. Вишика ⁽¹⁰⁾ порядка $2m$ с частными производными по n независимым переменным

$$Lu = \sum_{[i,j]} \frac{\partial^m}{\partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_m}} C^{[i,j]}(x) \frac{\partial^m u}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_m}} + \\ + \sum_{[i,j]} \frac{\partial^m}{\partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_m}} K^{[i,j]}(x) \frac{\partial^m u}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_m}} + Pu.$$

Тогда, если $2m > n$, то система собственных и присоединенных элементов оператора L полна в $L^2(D)$.

Отметим еще, что нам удалось, изучая резольвенту оператора C , установить следующее предложение, играющее существенную роль при исследовании полноты системы корневых подпространств у операторов с дискретным спектром.

Теорема 3. Пусть вполне непрерывный оператор T имеет лишь нулевую точку спектра и пусть оператор T^k имеет след. Тогда при любых фиксированных f и g функция

$$(R_{\lambda}f, g) = ((E - \lambda T)^{-1}f, g) \quad (6)$$

является целой функцией не выше k -го порядка роста и минимального типа.

Отметим, что доказательства теорем 3 и 2 основаны на оценках роста детерминанта и первого минора Фредгольма оператора, имеющего след. Ранее аналогичные оценки для эквивалентного класса операторов были получены М. В. Келдышем в связи с его исследованиями в работе (3). Заметим также, что нулевой род детерминанта Фредгольма в аналогичных предположениях относительно оператора другим методом был установлен Г. Вейлем на основании результатов, изложенных в работе (11)*.

К сожалению, эти факты нам стали известны уже после того, как данная работа была подготовлена к печати.

Автор выражает благодарность акад. М. В. Келдышу и чл.-корр. АН СССР И. М. Гельфанду за внимание к настоящей работе.

Московский физико-технический институт

Поступило
23 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, **12**, в. 2 (74) (1957).
- ² М. Г. Крейн, Матем. сборн., **33** (75), № 3 (1953). ³ М. В. Келдыш, ДАН, **77**, № 1, 11 (1951).
- ⁴ С. Р. Михлин, ДАН, **47**, № 9 (1944). ⁵ T. Carleman, Math. Zs., **9**, 196 (1921).
- ⁶ М. С. Лившиц, Матем. сборн., **34** (76), 1, 145 (1954).
- ⁷ Б. Р. Мукминов, ДАН, **99**, № 4 (1954). ⁸ И. М. Гельфанд, Усп. матем. наук, **11**, в. 1, 67 (1956).
- ⁹ В. Б. Лидский, ДАН, **119**, № 6, 1088 (1958).
- ¹⁰ М. И. Вишик, Матем. сборн., **29** (71), № 3, 615 (1951). ¹¹ H. Weyl, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, **35** (1949).
- ¹² A. Grothendieck, Memoirs of the Am. Math. Soc., № 16 (1955).

* Указание на это имеется в работе (12).

Ю. И. МАНИН

О МОДУЛЯХ ПОЛЯ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 27 XII 1958)

1. Утверждение о том, что поле алгебраических функций одной переменной рода $g > 1$ определяется $3g-3$ параметрами (модулями), восходит к Риману. Настоящая заметка имеет своей целью показать, что в случае нулевой характеристики можно получить простое описание модулей поля, пользуясь соображениями, связанными с дифференцированиями поля констант. Необходимые сведения о последних изложены в пп. 1—2 работы (1). В качестве приложения доказывается гипотеза Тейхмюллера (2).

2. Пусть K — конечное расширение поля рациональных чисел; R — поле алгебраических функций на кривой C , определенной над K , рода $g > 1$. Под размерностью поля мы будем понимать его степень трансцендентности над полем рациональных чисел. Нас будет интересовать наименьшая возможная размерность поля определения R . Если K_1 — такое поле, то существует поле алгебраических функций R_1 над K_1 рода g , конечное расширение \tilde{K} поля K (легко видеть, что его можно считать алгебраическим) и изоморфное вложение $K_1 \rightarrow \tilde{K}$ такие, что имеет место изоморфизм: $R \otimes \tilde{K} \simeq R_1 \otimes \tilde{K}$; здесь можно отождествлять R_1 с подполем $R \otimes \tilde{K}$. В дальнейшем через \tilde{K} обозначается конечное алгебраическое расширение K , требования к которому будут предъявляться по мере надобности; будет предполагаться, что поле R не гиперэллиптическое.

3. Пусть K_1 — поле определения R ; $\bar{\wp}$ — произвольная точка Вейерштрасса поля R ; $s \leq g$ — целое число такое, что измерение класса $\bar{\wp}^s$ равно 2; v — функция $R_1 \otimes \tilde{K}$, дивизор которой равен $\frac{\mathfrak{A}}{\wp^s}$; \mathfrak{A} — целый дивизор; \wp_1, \dots, \wp_h — конечные критические точки v ; они вместе со значениями v_{\wp_α} функции v в точках \wp_1, \dots, \wp_h будут определены над конечным алгебраическим расширением K_1 , если с помощью линейного преобразования заставить функцию v принять значения 0 и 1 в двух ее произвольных критических точках, что определит v полностью. Обозначая символом \dim абсолютную (т. е. над полем рациональных чисел) размерность поля или системы величин, имеем $\dim K_1 \geq \max \dim (\theta_1, \dots, \theta_h)$, где $\theta_\alpha = v_{\wp_\alpha}$. Здесь максимум берется по всем возможным выборам функции v , удовлетворяющей указанным требованиям. Цель последующего изложения — показать, что для поля минимальной размерности имеет место также и неравенство $\dim K_1 \leq \min \dim (\theta_\alpha)$, откуда $\dim K_1 = \min \dim (\theta_\alpha) = \max \dim (\theta_\alpha)$. В частности, так как

$$\sum_{\alpha=1}^h (b_\alpha - 1) + (s - 1) = 2g - 2,$$

то

$$\dim (\theta_\alpha) \leq h - 2 \leq 2g + s - 3 \leq 3g - 3.$$

Здесь через b_α обозначен порядок нуля $v - v_{\mathfrak{P}_\alpha}$ в точке \mathfrak{P}_α . Иначе говоря, любое поле алгебраических функций рода $g > 1$ обладает полем определения размерности $\leq 3g - 3$; в качестве определяющих модулей можно взять описанные выше величины θ_α .

4. Пусть $\tilde{v} \in R$ — функция, удовлетворяющая требованиям п. 3, для которой $\theta_\alpha \in \tilde{K}$, $n = \dim \tilde{K} = \dim K > \dim(\theta_\alpha)$. Обозначим через D_1, \dots, D_n линейно независимый базис нетривиальных дифференцирований \tilde{K} и выберем в поле \tilde{K} такие $r = n - \dim(\theta_\alpha) - 1$ величин $\theta_{h+1}, \dots, \theta_{h+r}$, что $\dim(\theta_1, \dots, \theta_{h+r}) = n - 1$. Тогда ранг матрицы $\|D_\alpha \theta_\beta\|$ будет также равен $n - 1$; поэтому в поле \tilde{K} можно найти ненулевую совокупность величин (d_1, \dots, d_n) таких, что дифференцирование $D = d_1 D_1 + \dots + d_n D_n$ удовлетворяет равенствам

$$D\theta_\alpha = 0, \quad \alpha = 1, \dots, h+r. \quad (1)$$

Начиная с этого места, обозначения для v и D закрепляются; D_ω означает продолжение D на $R \otimes \tilde{K}$ такое, что $D_\omega \omega = 0$.

5. Лемма. Пусть ω — дифференциал первого рода поля $R \otimes \tilde{K}$. Тогда $D_\omega \omega$ также является дифференциалом первого рода.

Доказательство. Пусть \mathfrak{P} — произвольная точка; t — локальная униформизирующая в точке \mathfrak{P} ; $\{ \}$ — символ взятия дивизора дифференциала или функции; $\mathfrak{A}_{\mathfrak{P}}$ — \mathfrak{P} -компонента дивизора \mathfrak{A} . В силу леммы 1 работы (1) имеем

$$D_\omega \omega = D_t \omega - d(u D_t v), \quad u = \frac{\omega}{dv}.$$

Запись $\mathfrak{A} > \mathfrak{B}$ означает, что дивизор $\mathfrak{A}\mathfrak{B}^{-1}$ целый; \mathfrak{E} — единичный дивизор. Так как $\{\omega\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{E}$, то и $\{D_t \omega\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{E}$, поэтому достаточно доказать, что $\{d(u D_t v)\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{E}$, для чего в свою очередь достаточно проверить соотношение $\{u D_t v\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{E}$. Пусть сначала \mathfrak{P} не является ненулевой критической точкой v . Тогда либо $v = \gamma + \delta t + \dots$, $\gamma \delta \neq 0$, откуда $\{u\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{E}$ и $\{D_t v\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{E}$, либо $v = t^a (\gamma + \dots)$, $a\gamma \neq 0$, откуда $\{u\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{P}^{1-a}$ и $\{D_t v\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{P}^a$. Если же \mathfrak{P} есть ненулевая критическая точка v , то $v = \theta + \gamma t^b + \dots$, $b > 1$, и в силу (1) $\{u\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{P}^{1-b}$, $\{D_t v\}_{\mathfrak{P}} > \mathfrak{P}^b$. Этим завершается доказательство леммы.

6. Выберем базис дифференциалов первого рода поля $R \otimes \tilde{K}$: $\omega_1, \dots, \omega_g$. Пусть $\omega_\alpha = u_\alpha dv$. Согласно лемме существует такая (g, g) -матрица Δ с элементами из \tilde{K} , что

$$D_v(u_1, \dots, u_g) = (u_1, \dots, u_g) \Delta. \quad (2)$$

7. Возьмем g общих точек $\mathfrak{P}_1, \dots, \mathfrak{P}_g$ кривой C таких, что поля $\tilde{K}(\mathfrak{P}_1), \dots, \tilde{K}(\mathfrak{P}_g)$ линейно разделены над \tilde{K} . Тогда определитель $F(\mathfrak{P}_1, \dots, \mathfrak{P}_g) = |(u_\alpha)_{\mathfrak{P}_\beta}|$ как элемент поля $\tilde{K}(\mathfrak{P}_1) \times \dots \times \tilde{K}(\mathfrak{P}_g)$ отличен от нуля.

В самом деле, иначе имела бы линейная зависимость $\sum_{\alpha=1}^g c_\alpha (u_\alpha)_{\mathfrak{P}_\beta} = 0$, коэффициенты которой в силу линейной разделенности полей $\tilde{K}(\mathfrak{P}_\alpha)$ должны были бы принадлежать \tilde{K} . Так как u_1, \dots, u_g линейно независимы над \tilde{K} , то $c_\alpha = 0$.

8. Обозначим через \mathfrak{N} множество точек \mathfrak{P} , в которых v принимает рациональные значения и которые не являются полюсами u_α , через \mathfrak{N}_α — соответствующее множество течек $\tilde{K}(\mathfrak{P}_\alpha)$. Ясно, что для $\mathfrak{P} \in \mathfrak{N}$

$$D(v_{\mathfrak{P}}) = 0. \quad (3)$$

Индукцией по g легко показать, что можно выбрать g точек $\mathfrak{P}_{0\alpha} \in \mathfrak{N}_\alpha$, для которых значение $F(\mathfrak{P}_{01}, \dots, \mathfrak{P}_{0g})$ отлично от нуля. Присоединим к \tilde{K} значения u_α в этих точках и обозначим $\eta_{\alpha\beta} = (u_\alpha)\mathfrak{P}_\beta$. По построению, матрица $H = \|\eta_{\alpha\beta}\|$ невырождена.

9. В силу (2), (3) и леммы 2 работы (1) имеем:

$$DH = H\Delta. \quad (4)$$

Перейдем к новому базису дифференциалов $(\omega'_1, \dots, \omega'_g) = (\omega_1, \dots, \omega_g) H^{-1}$. Тогда $D(\omega'_1, \dots, \omega'_g) = (\omega_1, \dots, \omega_g) [DH^{-1} + DH^{-1}] = (0, \dots, 0)$, ибо $DH^{-1} = -H^{-1}DH H^{-1} = -\Delta H^{-1}$ в силу (4). Поэтому можно считать, что уже для первоначального базиса $\Delta = 0$.

10. Теперь мы обозначим через R_1 подполе $R \otimes \tilde{K}$, состоящее из элементов, аннулируемых дифференцированием D_v ; пусть $K_1 = R_1 \cap \tilde{K}$. Размерность R_1 , равная размерности пространства дифференцирований R_1 , не превосходит n ; в силу (1), кроме того, $\dim K_1 \geq n - 1$. Так как еще $u_\alpha \in R_1$, а размерность (u_α) над K_1 не меньше единицы, то $\dim K_1 \leq n - 1$, и R_1 есть поле алгебраических функций одной переменной над K_1 . Поле R порождается функциями u_α над \tilde{K} , поэтому $R \otimes \tilde{K} = R_1 \otimes \tilde{K}$, размерность же K_1 на единицу меньше размерности K . Индукция по размерности без труда приводит к требуемому.

11. Сформулируем гипотезу Тейхмюллера (2, 4) и покажем, что она является простым следствием наших рассуждений.

Рассматриваются дифференциалы целой (положительной или отрицательной) степени m , т. е. выражения вида ωdz^m ; $\omega, z \in R \otimes \tilde{K}$. Главной частью дифференциала ωdz^m в точке \mathfrak{P} называется совокупность членов отрицательного порядка в разложении ωdz^m по локальной униформизирующей. Главная часть дифференциала равна нулю всюду, кроме конечного числа точек. Системой главных частей называется вообще сопоставление каждой точке класса вычетов некоторого (зависящего от \mathfrak{P}) дифференциала степени m по модулю аддитивной группы \mathfrak{P} -целых дифференциалов степени m . Этот класс должен быть ненулевым лишь в конечном числе точек. Системы главных частей разбиваются на классы эквивалентности по модулю тех систем, которые соответствуют дифференциалам.

Далее (в наших обозначениях) выбирается точка \mathfrak{P} , локальная униформизирующая t , две функции $x, z \in R \otimes \tilde{K}$ и дифференцирование D_x поля \tilde{K} . Точке \mathfrak{P} ставится в соответствие главная часть в этой точке дифференциала степени -1 (2, 4): $\frac{D_{ax}z}{dz} - \frac{D_{ax}t}{dt}$. Тейхмюллер и Эйхлер показывают (2-4), что в результате получается некоторый класс систем главных частей, зависящий лишь от дифференцирования D_x , но не от выбора x, t . Пусть размерность \tilde{K} — модуля классов систем, порожденных всеми дифференцированиями \tilde{K} , есть q . По гипотезе Тейхмюллера, существует подполе $R_1 \in R \otimes \tilde{K}$ такое, что $\dim R_1 \leq q + 1$ и $R_1 \otimes \tilde{K} = R \otimes \tilde{K}$.

В самом деле, возьмем $z = x = v$. Так как $-\frac{D_{av}t}{dt} = \frac{D_{at}v}{dv}$, то строки матрицы $\left\| \frac{D_\alpha \theta_\beta}{dv} \right\|$ будут базисом \tilde{K} -модуля систем. Если $\text{изм. } \bar{\mathfrak{P}}^{s+1} = 2$, то их классы линейно независимы, и q есть ранг матрицы $\|D_\alpha \theta_\beta\|$, т. е. $\dim(\theta_\beta)$, что и требовалось доказать. Если же $\text{изм. } \bar{\mathfrak{P}}^{s+1} = 3$, $\{w\} = \frac{\mathfrak{B}}{\bar{\mathfrak{P}}^{s+1}}$ и для какого-то D класс $\frac{w}{dv}$ совпадает с классом $\left(\frac{D\theta_\beta}{dv} \right)$, то можно считать $\dim(\theta_\beta) \geq 2$, $q = \dim(\theta_\beta) - 1$ и в качестве R_1 взять поле, порожденное v и w . По нашей теореме, R_1 уже не может быть полем алгебраических

функций одной переменной над $R_1 \cap \tilde{K}$. Гиперэллиптический случай разобран уже Эйхлером ⁽³⁾.

Выражаю глубокую благодарность И. Р. Шафаревичу, указавшему мне на связь этой заметки с работой ⁽²⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. И. М а н н и н, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, № 6, 737 (1958). ² O. T e i c h m ü l l e r, J. f. reine u. angew. Math., 185, № 1, 1 (1943). ³ M. E i c h l e r, J. f. reine u. angew. Math., 185, № 1, 12 (1943). ⁴ O. T e i c h m ü l l e r, J. f. reine u. angew. Math., 186, № 1, 49 (1944).

Л. В. ОВСЯННИКОВ

ГРУППОВЫЕ СВОЙСТВА УРАВНЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 27 XII 1958)

1. В предлагаемой работе мы сообщаем о некоторых результатах, связанных с исследованием групповых свойств уравнения

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(f(u) \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{\partial u}{\partial t}. \quad (T)$$

Эти результаты относятся к групповой классификации уравнений (T) и к получению исчерпывающего перечня инвариантных решений («инвариантно-групповых» по терминологии работы (1)) для каждого типа уравнения (T). В связи с последней задачей мы отмечаем простую взаимосвязь, существующую между различными инвариантными решениями.

Основная группа уравнения (T) в случае постоянной $f(u)$ известна и была впервые найдена Ли (2). Поэтому здесь будет рассмотрен только нелинейный случай, когда $f(u) \neq \text{const}$.

2. Мы начинаем с решения задачи групповой классификации уравнений вида (T), которая ставится так: найти основную группу при произвольной $f(u)$ и установить те частные виды $f(u)$, для которых основная группа соответствующего уравнения (T) является более широкой по сравнению с группой для случая произвольной $f(u)$.

Заметим, что уравнение (T) сохраняет свой вид при любом линейном преобразовании функции u $u' = au + b$ с постоянными a и b . Два уравнения (T), переходящие одно в другое при таком преобразовании, будем называть эквивалентными. Групповая классификация уравнений вида (T) будет установлена с точностью до эквивалентности.

Для решения поставленной задачи мы, следуя методике работы (1), заменяем (T) равносильной квазилинейной системой

$$\omega = f(u) u_x, \quad \omega_x = u_t' \quad (1)$$

и требуем, чтобы уравнения (1) были инвариантны относительно первого продолжения инфинитезимального оператора

$$X = \xi \frac{\partial}{\partial t} + \eta \frac{\partial}{\partial x} + \sigma \frac{\partial}{\partial u} + \tau \frac{\partial}{\partial \omega},$$

где ξ, η, σ, τ — некоторые функции от t, x, u, ω . Если требование инвариантности выполнено, то говорят, что система (1) допускает оператор X . Функции ξ, η, σ, τ удовлетворяют некоторой системе линейных однородных уравнений первого порядка — системе определяющих уравнений алгебры Ли основной группы системы (1).

Вычисление показывает, что координаты ξ, η, σ не зависят от ω ; поэтому достаточно перечислить «укороченные» операторы, относящиеся к преобразованиям в пространстве переменных t, x, u . Это будут операторы, допускаемые уравнением (T).

Решение определяющих уравнений приводит к следующему классификационному результату:

1°. При произвольной $f(u)$ общее решение определяющих уравнений зависит от трех произвольных постоянных, соответственно чему уравнение (Т) допускает только три независимых оператора

$$X_1 = \frac{\partial}{\partial t}, \quad X_2 = \frac{\partial}{\partial x}, \quad X_3 = 2t \frac{\partial}{\partial t} + x \frac{\partial}{\partial x}. \quad (2)$$

Большее число операторов возможно только для двух частных видов функции $f(u)$, а именно,

$$f(u) = e^u; \quad f(u) = u^{2m}, \quad (3)$$

где m — произвольная постоянная.

2°. Если $f(u) = e^u$, то кроме операторов (2) уравнение (Т) допускает еще лишь один оператор

$$X_4 = -t \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial u}. \quad (4)$$

3°. Если $f(u) = u^{2m}$, то кроме операторов (2) уравнение (Т) допускает при произвольном m еще лишь один оператор

$$X_4 = mx \frac{\partial}{\partial x} + u \frac{\partial}{\partial u}. \quad (5)$$

Большее число операторов возможно только при одном исключительном значении m (не считая значения $m = 0$, приводящего к линейному уравнению), а именно, при $m = -2/3$.

4°. Если $f(u) = u^{-1/2}$, то уравнение (Т) допускает пять операторов: операторы (2), (5) (последний при $m = -2/3$) и еще

$$X_5 = -x^2 \frac{\partial}{\partial x} + 3xu \frac{\partial}{\partial u}. \quad (6)$$

3. Рассмотрим произвольную систему (S) дифференциальных уравнений с искомыми функциями u^k ($k = 1, \dots, m$) от независимых переменных x^i ($i = 1, \dots, n - m$), допускающую некоторую группу H . Решение $u = \varphi(x)$ системы (S) называется инвариантным относительно H (или H -решением), если многообразие R , заданное уравнениями $u = \varphi(x)$ в n -мерном пространстве \mathcal{E}_n переменных x, u , является инвариантным многообразием группы H (т. е. если точки R переходят в точки R при всех преобразованиях H).

Мы будем предполагать многообразие R неособым; по определению, это означает, что в точках R ранг матрицы из координат инфинитезимальных операторов группы H не снижается против общего ранга r этой матрицы. В этом случае R может быть задано системой независимых уравнений вида

$$\Phi^\beta(J^1, J^2, \dots, J^t) = 0 \quad (\beta = 1, \dots, m), \quad (7)$$

где

$$J^\tau = J^\tau(x, u) \quad (\tau = 1, \dots, t) \quad (8)$$

есть полный набор независимых инвариантов группы H .

Так как уравнения (7) должны быть разрешимы относительно переменных u , то общий ранг матрицы $\|\partial J^\tau / \partial u^k\|$ должен быть равен m . Поэтому уравнениям (7) можно придать вид

$$J^k(x, u) = v^k(y) \quad (k = 1, \dots, m), \quad (9)$$

где y обозначает набор переменных

$$y^j = J^{m+j}(x, u) \quad (j = 1, \dots, t - m), \quad (10)$$

причем ранг матрицы $\|\partial J^k / \partial u^i\|$ равен m . Число этих переменных $\rho = t - m$ мы назовем рангом рассматриваемого инвариантного решения.

Если, считая переменные v новыми искомыми функциями y , найти из (9) функции u и подставить полученные выражения в систему (S), то последняя редуцируется к некоторой новой системе с m искомыми функциями v от ρ независимых переменных y . Эту систему будем обозначать символом (S/H). Возможно, что система (S/H) окажется несовместной. Поэтому мы будем говорить о потенциальном существовании инвариантных решений, понимая под этим указанную возможность редукции системы (S) к меньшему числу независимых переменных.

В силу соотношения $t = n - r$ ранг ρ связан с числом r так:

$$\rho + r = n - m. \quad (11)$$

Итак, инвариантное H -решение ранга ρ системы (S), допускающей группу H , потенциально существует тогда и только тогда, когда ранг матрицы $\|\partial J^k / \partial u^k\|$ равен m и выполнено соотношение (11), где r — максимальное число линейно несвязанных операторов группы H .

Заметим, что H -решения ранга нуль находятся из конечных уравнений, а отыскание H -решений ранга 1 сводится к решению системы (S/H) обыкновенных дифференциальных уравнений.

4. Обратим внимание на некоторые простые взаимоотношения, существующие между инвариантными решениями относительно различных подгрупп некоторой группы G , допускаемой системой (S).

а) Пусть H' и H'' — две такие подгруппы и $H' \subset H''$. Ясно, что всякое инвариантное H'' -решение ранга ρ'' есть также некоторое инвариантное H' -решение, но другого ранга ρ' . Так как, вообще говоря, $r' < r''$, то из (11) получаем, что $\rho' > \rho''$. Поэтому рассматриваемое решение, как H' -решение, определяется из системы (S/H') уравнений с большим, чем в (S/H''), числом независимых переменных. Оба семейства инвариантных H'' -решений и H' -решений будут совпадать тогда и только тогда, когда $r' = r''$.

б) Пусть H — подгруппа G и g — преобразование из G . Если инвариантное H -решение R подвергнуть преобразованию g , то получится некоторое новое решение R_g системы (S). Из $gHg^{-1}R_g = R_g$ следует, что решение R_g будет инвариантным gHg^{-1} -решением (того же ранга). Подгруппы H и gHg^{-1} называются подобными. Инвариантные решения (S), не переходящие одно в другое ни при каких преобразованиях G , будем называть существенно различными. Таким образом, существенно различные инвариантные решения данного ранга получаются на неподобных подгруппах.

Следовательно, решение задачи об отыскании всевозможных существенно различных инвариантных решений данного ранга ρ должно начинаться с перечисления всевозможных неподобных подгрупп данного порядка группы G . В связи с этим мы вводим понятие оптимальной системы подгрупп. Оптимальной системой Θ_h подгрупп группы G называется набор ее подгрупп порядка h , удовлетворяющий следующим требованиям: 1) никакие две подгруппы из Θ_h не подобны; 2) всякая подгруппа порядка h подобна подгруппе из Θ_h ; 3) число произвольных параметров, от которых может зависеть подгруппа из Θ_h , не уменьшается при переходе к любой ей подобной подгруппе. В общем случае для построения оптимальной системы можно пользоваться приемом, описанным в (3).

в) Пусть H' и H'' — подгруппы G и H' — нормальный делитель в H'' . Тогда система (S/H') допускает фактор-группу H''/H' . Действительно, подвергая инвариантное H' -решение преобразованиями какого-нибудь класса смежности gH' , где $g \in H''$, мы получим решение R_g , для которого $H'R_g = gH'g^{-1}R_g = R_g$, т. е. снова инвариантное H' -решение. Это простое свойство иногда оказывается полезным для упрощения процесса интегрирования системы (S/H).

5. Обращаясь к уравнению (Т), мы найдем все существенно различные инвариантные решения ранга 1, отыскание которых, согласно формуле (11), здесь следует предпринять на однопараметрических подгруппах.

Результаты вычисления оптимальных систем однопараметрических подгрупп для каждого из случаев $1^\circ-4^\circ$ приведены в следующей таблице:

	$1^\circ \cdot f(u)$ произ- вольная	$2^\circ \cdot f(u) = e^u$	$3^\circ \cdot f(u) = u^{2m}$ ($m \neq -2/3$)	$4^\circ \cdot f(u) =$ $= u^{-4/3}$
I	X_1	X_1	X_1	X_1
II	X_2	X_2	X_2	X_2
III	X_3	X_3	X_3	X_3
IV	$X_1 + X_2$	$X_1 + X_2$	$X_1 + X_2$	$X_1 + X_2$
V	—	$X_2 + X_4$	$X_1 + X_4$	$X_1 + X_4$
VI	—	$\alpha X_3 + X_4$	$\alpha X_3 + X_4$	$\alpha X_3 + X_4$
VII	—	$X_1 + X_3 + 2X_4$	$X_2 - mX_3 + X_4$	X_5
VIII	—	—	—	$X_2 + X_5$
IX	—	—	—	$X_3 + X_5$

Здесь в подгруппах VI α — произвольный параметр.

Мы ограничимся тем, что приведем выражения для вида соответствующих инвариантных решений. Функция v , входящая в эти выражения, удовлетворяет обыкновенному дифференциальному уравнению (Т/Н), которое легко получить в каждом случае подстановкой в уравнение (Т).

Во всех случаях $1^\circ-4^\circ$ для подгрупп I инвариантные решения имеют вид $u = v(x)$, для подгрупп II — вид $u = v(t)$, для подгрупп III — вид $u = v(x^2/t)$ и для подгрупп IV — вид $u = v(x - t)$.

Остальные решения таковы:

$$2^\circ, V: u = x + v(\lambda), \lambda = te^x.$$

$$2^\circ, VI: u = \frac{1}{\alpha} \ln x + v(\lambda), \lambda = tx^{\frac{1-2\alpha}{\alpha}}; \text{ при } \alpha = 0 \text{ решение имеет вид } u = \ln t + v(x).$$

$$2^\circ, VII: u = 2t + v(\lambda), \lambda = xe^{-t}.$$

$$3^\circ, V: u = e^t v(\lambda), \lambda = xe^{-mt}.$$

$$3^\circ, VI: u = x^{\frac{1}{\alpha+m}} v(\lambda), \lambda = tx^{-\frac{2\alpha}{\alpha+m}}; \text{ при } \alpha = -m \text{ решение имеет вид } u = t^{\frac{1}{2m}} v(x).$$

$$3^\circ, VII: u = e^x v(\lambda), \lambda = te^{2mx}.$$

В случае 4° решения типов V и VI получаются соответственно из $3^\circ, V$ и VI при $m = -2/3$.

$$4^\circ, VII: u = x^{-3} v(t).$$

$$4^\circ, VIII: u = x^{-3} v(\lambda), \lambda = t - \frac{1}{x}.$$

$$4^\circ, IX: u = x^{-3} v(\lambda), \lambda = t \left(\frac{x}{x+1} \right)^2.$$

Используя свойство 4в), можно априори установить, что во всех перечисленных случаях, кроме $1^\circ, III$, интегрирование соответствующего уравнения (Т/Н) приводится самое большее к интегрированию одного уравнения первого порядка и квадратуре.

Московский физико-технический
институт

Поступило
27 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. В. Овсянников, ДАН, 118, № 3 (1958). ² S. Lie, Arch. f. Math., 6, Н. 3, 328 (1881). ³ Н. Г. Чеботарев, Теория групп Ли, 1940, стр. 191—192.

И. А. ПАРАДОКСОВА

ОБ ОДНОМ ПОЛНОМ СИНГУЛЯРНОМ ИНТЕГРАЛЬНОМ УРАВНЕНИИ С АВТОМОРФНЫМ ЯДРОМ

(Представлено академиком П. Я. Кочкиной 24 XI 1958)

Л. И. Чибрикова в ⁽¹⁾ решает в замкнутой форме уравнение

$$a(t)\varphi(t) + \frac{b(t)}{\pi i} \int_{L_0} \frac{F'(\tau)}{F(\tau) - F(t)} \varphi(\tau) d\tau = c(t), \quad (1)$$

где $F(z)$ — основная автоморфная функция некоторой группы дробно-линейных преобразований.

Целью настоящей заметки является обобщение уравнения (1) на случай, когда в ядре вместо основной автоморфной функции $F(t)$ стоит автоморфная функция, имеющая в фундаментальной области некоторое конечное число полюсов.

Рассмотрим уравнение

$$a(t)\varphi(t) + \frac{b(t)}{\pi i} \int_{L_0} \frac{f'(\tau)}{f(\tau) - f(t)} \varphi(\tau) d\tau = c(t), \quad (2)$$

где L_0 — гладкий замкнутый или разомкнутый контур, расположенный в одной из областей Σ , на которые плоскость разделяется множеством предельных точек некоторой функциональной группы Γ дробно-линейных преобразований $\omega_k(z)$, $k = 0, 1, \dots$; $f(z)$ — простая автоморфная функция группы Γ , имеющая в фундаментальной области ν полюсов z_1, z_2, \dots, z_ν .

Для решения уравнения (2) воспользуемся тем же методом, который применяется при решении уравнения (1) (см. ⁽¹⁾). Как разрешаются трудности, связанные с возникновением в одной фундаментальной области нескольких особых линий, будет видно из дальнейшего.

Введем новую неизвестную функцию

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{f'(\tau)}{f(\tau) - f(z)} \varphi(\tau) d\tau. \quad (3)$$

Она автоморфна относительно группы Γ и имеет в фундаментальной области ν нулей z_1, z_2, \dots, z_ν . В каждой фундаментальной области $\Phi(z)$ имеет ν особых линий, на которых $f(z) = f(\tau)$, $\tau \in L_0$ *. Так, в некоторой фундаментальной области R_i , которая содержит контур L_i , эквивалентный L_0 относительно преобразования $\omega_i(z)$, равенство $f(z) = f(\tau)$ выполняется при $z = \omega_i(\tau)$, $\tau \in L_0$, т. е. на контуре L_i и еще на $\nu - 1$ кривых $L_i^{(1)}, L_i^{(2)}, \dots, L_i^{(\nu-1)}$, уравнения которых $z = \zeta_i^{(1)}(\tau)$, $z = \zeta_i^{(2)}(\tau), \dots, z = \zeta_i^{(\nu-1)}(\tau)$, $\tau \in L_0$, получаются при решении уравнения $f(z) = f(\tau)$ относительно z .

* Автоморфная функция принимает каждое значение столько раз, каково число ее полюсов.

в области R_i . Иначе говоря, все особые линии $L_i, L_i^{(1)}, \dots, L_i^{(\nu-1)}$, $i = 0, 1, \dots$, получаются из контура L_0 с помощью преобразований

$$\omega_i(z), \zeta_i^{(1)}(z), \dots, \zeta_i^{(\nu-1)}(z), i = 0, 1, \dots \quad (4)$$

Ясно, что преобразования (4) представляют полную совокупность подстановок, оставляющих без изменения функцию $f(z)$, и, следовательно, образуют группу, хотя, возможно, и не все являются дробно-линейными*. Будем обозначать эту группу Γ' .

Легко показать, что преобразования $\zeta_i^{(k)}(z)$, $i = 0, 1, \dots; k = 1, 2, \dots, \nu - 1$, являются различными ветвями многозначной функции $\zeta(z) = \Psi[f(z)]$, где Ψ — функция, обратная многолистной функции $f(z)$.

В дальнейших рассуждениях будем пока считать, что контур L_0 замкнутый и не обходит точки ветвления функции $\zeta(z)$. В этом случае все особые линии $L_i, L_i^{(1)}, \dots, L_i^{(\nu-1)}$, $i = 0, 1, \dots$, являются замкнутыми.

Возвращаясь к функции $\Phi(z)$, замечаем, что она инвариантна по отношению к группе Γ' . Нетрудно получить следующие краевые условия для $\Phi(z)$ на L_0 и $L_0^{(k)}$, $k = 1, 2, \dots, \nu - 1$:

$$\begin{aligned} \Phi^+(t) &= \frac{a(t) - b(t)}{a(t) + b(t)} \Phi^-(t) + \frac{c(t)}{a(t) + b(t)}, t \in L_0; \\ \Phi^+(t) &= \frac{a[\zeta_0^{(-k)}(t)] - b[\zeta_0^{(-k)}(t)]}{a[\zeta_0^{(-k)}(t)] + b[\zeta_0^{(-k)}(t)]} \Phi^-(t) + \frac{c[\zeta_0^{(-k)}(t)]}{a[\zeta_0^{(-k)}(t)] + b[\zeta_0^{(-k)}(t)]}, \\ t \in L_0^{(k)}, \quad \zeta_0^{(-k)}(t) \in L_0, \quad k &= 1, 2, \dots, \nu - 1 \end{aligned} \quad (5)$$

$\zeta_0^{(-k)}(z)$ — преобразования, обратные $\zeta_0^{(k)}(z)$.

Таким образом, мы приходим к следующей краевой задаче:

Найти кусочно-голоморфную функцию $\Phi(z)$, определенную интегралом (3), имеющую в фундаментальной области R_0 группы Γ ν особых линий, на которых она удовлетворяет краевым условиям (5), и такую, что $\Phi(z_j) = 0$, $j = 1, 2, \dots, \nu$.

Отличие этой задачи от краевой задачи Римана и от краевых задач для автоморфных функций, рассмотренных Ф. Д. Гаховым и М. И. Чибриковой^(1,2), заключается в том, что искомая функция должна быть не просто кусочно-голоморфной, как в обычной задаче Римана, и не просто автоморфной, как в аналогичных задачах для автоморфных функций, а должна иметь определенное аналитическое выражение (3), т. е. должна быть функцией от $f(z)$.

При решении однородной задачи используем метод оценки интеграла типа Коши, который впервые был применен Ф. Д. Гаховым и является единообразным для замкнутых и разомкнутых контуров. С помощью этого метода легко показать, что функция

$$X(z) = [f(z) - f(t_0)]^{-\kappa} e^{\Gamma(z)} \quad (6)$$

$$\left(\kappa = \text{Ind} \frac{a(t) - b(t)}{a(t) + b(t)}, \quad \Gamma(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_0} \ln \frac{a(\tau) - b(\tau)}{a(\tau) + b(\tau)} \frac{f'(\tau)}{f(\tau) - f(z)} d\tau, t_0 \text{ — некоторая} \right.$$

точка контура L_0), удовлетворяющая краевым условиям однородной задачи и зависящая от $f(z)$, является кусочно-мероморфной. В фундаментальной области R_0 $X(z)$ всюду конечна и не обращается в нуль, кроме, может быть, точек z_1, \dots, z_ν , где она имеет порядок $-\kappa$, $X(z)$ будем называть канонической функцией однородной задачи.

* В этом легко убедиться на примерах.

Переходя к определению общего решения однородной задачи, представим краевые условия в виде

$$\frac{\Phi^+(t)}{X^+(t)} = \frac{\Phi^-(t)}{X^-(t)}, \quad t \in L_0, L_0^{(k)}, \quad k = 1, 2, \dots, \nu - 1.$$

Отсюда следует, что $\Phi(z)/X(z)$ есть функция от $f(z)$ и голоморфна всюду в фундаментальной области R_0 , кроме, может быть, точек z_1, z_2, \dots, z_ν , где эта функция при $\kappa > 0$ будет иметь полюсы порядка $\kappa - 1$.

Исходя из свойств автоморфных функций, приходим к заключению, что наиболее общей функцией, удовлетворяющей этим требованиям, является многочлен от $f(z)$ степени $\kappa - 1$ с произвольными коэффициентами:

$$P_{\kappa-1}[f(z)] \equiv a_0[f(z)]^{\kappa-1} + a_1[f(z)]^{\kappa-2} + \dots + a_{\kappa-1}.$$

Таким образом, общее решение однородной задачи имеет вид

$$\Phi(z) = X(z) P_{\kappa-1}[f(z)] \quad (7)$$

(при $\kappa \leq 0$ $P_{\kappa-1}[f(z)] \equiv 0$).

Нетрудно проверить, что частным решением неоднородной задачи является функция

$$\Phi(z) = \frac{X(z)}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{c(\tau)}{X^+(\tau)[a(\tau)+b(\tau)]} \frac{f'(\tau)}{f(\tau)-f(z)} d\tau. \quad (8)$$

Следовательно, общее решение неоднородной задачи будет иметь вид

$$\Phi(z) = \frac{X(z)}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{c(\tau)}{X^+(\tau)[a(\tau)+b(\tau)]} \frac{f'(\tau)}{f(\tau)-f(z)} d\tau + X(z) P_{\kappa-1}[f(z)]. \quad (9)$$

О числе решений краевой задачи можно сделать следующий вывод:

Если $\kappa > 0$, то неоднородная задача имеет κ линейно независимых решений.

Если $\kappa \leq 0$, то неоднородная задача имеет единственное решение (8) только при соблюдении $-\kappa$ необходимых и достаточных условий разрешимости

$$\int \frac{c(\tau)}{X^+(\tau)[a(\tau)+b(\tau)]} [f(\tau)]^{k-1} f'(\tau) d\tau = 0, \quad k = 1, 2, \dots, -\kappa.$$

Зная решение краевой задачи, нетрудно получить решение уравнения (2) в виде

$$\varphi(t) = A(t) c(t) - \frac{B(t)Z(t)}{\pi i} \int_{L_0} \frac{c(\tau)}{L(\tau)} \frac{f'(\tau)}{f(\tau)-f(t)} d\tau - B(t)Z(t)P_{\kappa-1}[f(t)], \quad (10)$$

где $A(t)$, $B(t)$ и $Z(t)$ определенным образом выражаются через коэффициенты данного уравнения.

Остановимся коротко на случае, когда $L_0 = l_{01} + l_{02} + \dots + l_{0n}$ представляет собой совокупность разомкнутых дуг; c_k , $k = 1, 2, \dots, 2n$, — концы дуг l_{0j} . В этом случае, как известно, можно искать решения, имеющие на концах интегрируемую бесконечность.

Решения, ограниченные на заранее заданных неособенных концах c_1, c_2, \dots, c_q , будем называть, следуя Мусхелишвили, решениями класса $h_q = h(c_1, \dots, c_q)$. Нетрудно показать, что каноническая функция класса h_q в этом случае будет иметь тот же вид, что и в аналогичном случае, разобранным в (1), с той лишь разницей, что под $f(z)$ надо понимать теперь не основную автоморфную функцию группы Γ , а автоморфную функ-

цию, входящую в ядро уравнения (2). Выводы о числе решений краевой задачи будут те же, что и в (1).

Предположим, наконец, что L_0 обходит какую-нибудь точку ветвления функции $\zeta(z)$. В этом случае кривые $L_0^{(k)}$, $k = 1, 2, \dots, \nu - 1$, разомкнутые. Несмотря на это, мы не можем искать решений, неограниченных на некоторых концах $L_0^{(k)}$, так как в противном случае искомая функция $\Phi(z)$ была бы неограниченной в любой точке замкнутого контура L_0 , которую мы приняли за начало обхода. Отсюда вытекает, что каноническая функция $X(z)$ в рассматриваемом случае будет иметь тоже вид (6). Поэтому формула общего решения интегрального уравнения и выводы о числе решений остаются те же, что и в случае, когда L_0 не обходит точки ветвления $\zeta(z)$.

В заключение я выражаю глубокую благодарность проф. Ф. Д. Гахову, советы которого я использовала в своей работе.

Бийский государственный
педагогический институт

Поступило
21 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Ч и б р и к о в а, Уч. зап. Казанск. гос. унив. им. В. И. Ульянова-Ленина, 116, кн. 4 (1956). ² Ф. Д. Г а х о в, Л. И. Ч и б р и к о в а, Матем. сборн., 35 (77), № 3 (1954).

Ю. И. ЧЕРСКИЙ

К РЕШЕНИЮ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ РИМАНА В КЛАССАХ ОБОБЩЕННЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 10 XII 1958)

Задача Римана состоит в отыскании предельных значений f_+ и f_- функций, аналитических соответственно внутри и вне замкнутого контура, по линейному условию на контуре

$$f_+(t) = a(t)f_-(t) + g(t) \quad (1)$$

(a и g заданы). В классах обычных функций решение этой задачи известно ((¹⁻³) и др.). В статье (⁴) задача типа (1) рассмотрена в абстрактном линейном пространстве. Пользуясь соответствующими результатами этой статьи, мы решаем задачу (1) в некоторых классах обобщенных функций.

Пусть B — линейное пространство; Q — кольцо аддитивных операторов, действующих в B . Пусть $S \in Q$, $S^2 = I$ — тождественный оператор. Через B_+ (B_-) обозначим пространство элементов f_+ (f_-), принадлежащих B и удовлетворяющих уравнению $f_+ = Sf_+$ ($f_- = -Sf_-$). Будем говорить, что оператор A имеет индекс χ ($\text{Ind } A = \chi$), если этот оператор представим в виде

$$A = \Psi_+ U \Psi_-^{-1}.$$

Здесь $\Psi_{\pm} \Psi_{\pm}^{-1}$, U , $U^{-1} \in Q$; $\Psi_{\pm} f_{\pm} \in B_{\pm}$, $\Psi_{\pm}^{-1} f_{\pm} \in B_{\pm}$; $U f_+ \in B_+$, $U^{-1} f_- \in B_-$; для оператора U существует единственный (с точностью до постоянного множителя) элемент $h_+ \neq 0$ такой, что $h_+ \in B_+$, $U^{-1} h_+ \in B_-$.

Задача. Даны оператор $A \in Q$ и элемент $g \in B$. Найти в пространствах B_+ и B_- элементы f_+ и f_- , удовлетворяющие условию

$$f_+ = A f_- + g.$$

Если $\text{Ind } A = \chi$, то при $\chi > 0$ задача разрешима при любом элементе g , причем однородная задача имеет χ линейно независимых решений; при $\chi = 0$ задача разрешима при любом элементе g , причем однородная задача имеет только тривиальное решение; при $\chi < 0$ задача разрешима не для всякого элемента g , однородная задача имеет только тривиальное решение. Решение имеет вид

$$f_+ = \Psi_+ \left(g'_+ + \sum_{k=0}^{\chi-1} c_k U^k h_+ \right), \quad f_- = \Psi_- U^{-\chi} \left(g'_- + \sum_{k=0}^{\chi-1} c_k U^k h_+ \right), \quad (2)$$

где c_k — произвольные постоянные,

$$g'_{\pm} = \frac{1}{2} (S \pm I) \Psi_{\pm}^{-1} g, \quad \Psi_+ U \Psi_-^{-1} = A;$$

при $\chi \leq 0$ в формулах (2) следует положить $c_k = 0$; при $\chi < 0$ для разрешимости задачи необходимо и достаточно условие

$$(S + I) U^{-\chi} (S - I) \Psi_+^{-1} g = 0.$$

В качестве пространства B мы будем брать пространства обобщенных функций (аддитивных функционалов) на некоторых пространствах основных функций. Пространством основных функций на измеримом точечном множестве L будем называть линейное пространство M определенных на L функций $\varphi(x)$ таких, что интеграл

$$\int_L f(x) \varphi(x) dx = (f, \varphi)$$

существует при любой непрерывной ограниченной функции $f(x)$, причем из равенства

$$\int_L f(x) \varphi(x) dx = 0,$$

где φ пробегает пространство M , следует $f(x) = 0$ почти всюду на L . Пространство обобщенных функций на M обозначим через M' .

Пусть A — оператор, действующий из M_2 в M_3 . Для определения этого оператора над обобщенными функциями строим сопряженный оператор A^* по формуле

$$(A^*g, \psi) = (g, A\psi).$$

Здесь $g \in M'_3$, $A^*g \in M'_2$. Допустим, что A^*g — регулярный функционал из M , если g — регулярный функционал из M_1 . Тогда оператор A в пространстве M' определяется формулой*

$$Af = \{\varphi(x) \rightarrow (f, A^*\varphi)\}. \quad (3)$$

Его значения лежат в M'_1 . Если требуется, чтобы $M'_1 = M'$, то пространство M основных функций φ следует выбрать так, чтобы $A^*\varphi \in M$.

§ 1. Пусть L — простой замкнутый гладкий контур на комплексной плоскости, содержащий внутри начало координат и вне бесконечно удаленную точку. В качестве основного пространства M возьмем пространство определенных на L функций $\varphi(t)$, удовлетворяющих условию Гельдера $H(\mu)$ ($0 < \mu < 1$). Пусть $B = M'$. Определяем операторы S и A :

$$St = \left\{ \varphi(t) \rightarrow - \left(f, \frac{1}{\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau) d\tau}{\tau - t} \right) \right\}, \quad (4)$$

$$Af \{ \varphi(t) \rightarrow (f, a(t) \varphi(t)) \}. \quad (5)$$

В формуле (4) интеграл берется в смысле главного значения; в формуле (5) $a(t) \in M$. Известно, что

$$\frac{1}{\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau) d\tau}{\tau - t} \in M, \quad a(t) \varphi(t) \in M$$

(⁽²⁾, §§ 6 и 20). Нетрудно установить, что $S^2 = I$, если учесть § 27 из (⁽²⁾).

Теорема 1. Оператор U и элемент h_+ можно взять в виде

$$U = \{f \rightarrow \{\varphi(t) \rightarrow (f, t\varphi(t))\}\}; \quad (6)$$

$$h_+ = \{\varphi(t) \rightarrow \int_L \varphi(t) dt\} = 1. \quad (7)$$

* Запись $F = \{x \rightarrow y\}$ означает, что оператор F элементу x ставит в соответствие элемент y .

Теорема 2. Если $a(t) \neq 0$, то оператор (5) имеет индекс, равный индексу функции $a(t)$:

$$\text{Ind } A = \frac{1}{2\pi i} \int_L d \ln a(t) = \chi;$$

в качестве операторов Ψ_{\pm} можно взять

$$\Psi_{\pm} = \{f \rightarrow \{\varphi(t) \rightarrow (f, \phi_{\pm}(t)\varphi(t))\}, \quad (8)$$

где

$$\phi_{\pm}(t) = \exp \left[\pm \frac{\ln |t^{-\chi} a(t)|}{2} + \frac{1}{2\pi i} \int_L \ln [\tau^{-\chi} a(\tau)] \frac{d\tau}{\tau - t} \right].$$

Аналогично рассматривается случай, когда пространство M состоит из функций $\varphi(t)$, дифференцируемых m раз ($m \geq 1$), причем $\varphi^{(m)}(t) \in H(\mu)$.

§ 2. Пусть M — пространство основных функций $\varphi(x)$ ($-\infty < x < \infty$) таких, что

$$\varphi^{(k)}(x) \in L_2(-\infty, \infty), \quad k = 0, 1, \dots, m \quad (m \geq 1);$$

$B = M'$. В качестве S и A возьмем операторы:

$$S = \left\{ f \rightarrow \left\{ \varphi(x) \rightarrow - \left(f, \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(t) dt}{t-x} \right) \right\} \right\}$$

$$A = \{f \rightarrow \{\varphi(x) \rightarrow (f, [\alpha + a(x)] \varphi(x))\}\}. \quad (9)$$

В формуле (9) α — постоянная, $a(x) \in M$.

Нетрудно установить, что интеграл

$$\frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(t) dt}{t-x} \quad (10)$$

принадлежит M . Для этого достаточно использовать теоремы 48 и 68 книги (5), а также тот факт, что преобразование Фурье интеграла (10) равно $\Phi \operatorname{sgn} x$ (гл. V из (5)). Очевидно, что произведение $[\alpha + a(x)] \varphi(x)$ также принадлежит M .

Теорема 3. Оператор U и элемент h_+ можно взять в виде

$$U = \left\{ f \rightarrow \left\{ \varphi(x) \rightarrow \left(f, \frac{x-i}{x+i} \varphi(x) \right) \right\} \right\},$$

$$h_+ = \left\{ \varphi(x) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(x) dx}{x+i} \right\} = \frac{v}{x+i}.$$

При доказательстве единственности элемента h_+ рассматривается разность

$$H_+ = \frac{1}{\pi} \left(h_+^0, \frac{1}{x-i} \right) h_+ - h_+^0,$$

где h_+^0 — элемент аналогичный h_+ . Устанавливается, что $U^{-1}H_+ \in B_+$ и $U^{-1}H_+ \in B_-$, откуда следует, что $H_+ = 0$.

Теорема 4. Если $\alpha + a(x) \neq 0$, то оператор (9) имеет индекс, равный индексу функции $\alpha + a(x)$; в качестве операторов Ψ_{\pm} можно взять

$$\Psi_{\pm} = \{f \rightarrow \{\varphi(x) \rightarrow (f, \phi_{\pm}(x) \varphi(x))\}\},$$

где

$$\phi_{\pm}(x) = \exp \left[\pm \frac{\ln \left\{ \left(\frac{x+i}{x-i} \right)^{\chi} [1 + a(x)] \right\}}{2} + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left\{ \left(\frac{t+i}{t-i} \right)^{\chi} [1 + a(t)] \right\} \frac{dt}{t-x} \right]$$

(здесь без ограничения общности положено $\alpha = 1$).

В статье (6) О. С. Парасюк, решая парные уравнения типа свертки, пришел к задаче Римана на прямой в одном классе обобщенных функций. К сожалению, в этой статье не исследуются вопросы разрешимости и числа решений этой задачи.

Аналогично рассматривается случай, когда пространство M состоит из функций $\varphi(t)$ точек окружности $|t| = 1$ таких, что

$$\varphi^{(k)}(t) \in L_2(|t| = 1), \quad k = 0, 1, \dots, m \quad (m \geq 1).$$

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
2 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Д. Гахов, Изв. Казанск. физ.-матем. общ., 14, сер. 3, 75 (1949). ² Н. И. Муслишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М., 1946. ³ Б. В. Хведелидзе, Сообщ. АН Груз ССР, 8, № 7, 427 (1947). ⁴ Ю. И. Черский, Матем. сборн., 41 (83), в. 3, 277 (1957). ⁵ Е. Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, М., 1948. ⁶ О. С. Парасюк, ДАН, 110, № 6, 957 (1956).

Л. А. ЧУДОВ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 18 XII 1958)

§ 1. Известно, что решение эллиптического уравнения может иметь изолированную особую точку типа полюса, будучи сколь угодно гладким и даже аналитическим в окрестности этой точки. С другой стороны, легко видеть, что в случае гиперболических уравнений с постоянными коэффициентами подобные изолированные особые точки решений невозможны. Пользуясь формулами Герглота — Петровского ⁽¹⁾, можно показать, что если какая-либо производная решения порядка μ имеет разрыв в точке O , то в окрестности этой точки необходимо имеют разрывы производные некоторого порядка p , $p \geq \mu$, причем разность $p - \mu$ ограничена числом, зависящим только от размерности пространства.

В настоящей заметке показано, что в некотором весьма широком классе линейных уравнений с постоянными коэффициентами указанным свойством гиперболических уравнений обладают все уравнения, не принадлежащие к эллиптическому типу. Доказано, в частности, что для таких уравнений разность $p - \mu$ всегда меньше числа независимых переменных.

Для случая трех и четырех независимых переменных некоторые результаты, относящиеся к рассматриваемому вопросу, были ранее получены в работах ⁽²⁻⁴⁾.

§ 2. Перейдем к точной формулировке результатов. Рассмотрим линейное уравнение с постоянными коэффициентами

$$L\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)u \equiv L\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n}\right)u = 0. \quad (1)$$

Относительно оператора L будем предполагать, что $L(\omega) \equiv L(\omega_1, \dots, \omega_n)$ есть однородный неприводимый полином степени m , причем конус $L(\omega) = 0$ не имеет особых точек, кроме начала координат.

Всякую окрестность точки O , рассматриваемую в обычном смысле, мы будем называть *полной окрестностью* точки O и обозначать \bar{G} ; множество, полученное из полной окрестности \bar{G} исключением самой точки O , будем называть *неполной окрестностью* и обозначать G . В дальнейшем считаем, что точка O совпадает с началом координат.

Наложим теперь следующие ограничения на поведение решения $u(x)$ вблизи точки O .

1. В некоторой неполной окрестности G точки O функция $u(x)$ имеет непрерывные производные порядка p , причем $p \geq m$.

2. Функция $u(x)$ в G удовлетворяет уравнению (1) в обычном смысле.

3. Все производные $u(x)$ порядка $m-1$ удовлетворяют условию

$$|D^{(m-1)} u| < A |x|^{-q},$$

q — целое неотрицательное, A — постоянная, $|x| = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_n^2}$.

4. Некоторая производная $u(x)$ порядка μ , $0 \leq \mu \leq p$, имеет разрыв в точке O .

При указанных предположениях справедлива следующая теорема.

Теорема. Если уравнение (1) не является эллиптическим и p достаточно велико: $p \geq P(m, n)$, то $p - \mu < n - 1$ при n нечетном и $p - \mu < n$ при n четном.

Число $P(m, n)$ при нечетном n равно $n - 1$, если $m \leq \frac{n}{2}$, и равно $m + \frac{n-1}{2}$, если $m > \frac{n}{2}$; для четных n значение $P(m, n)$ приведено ниже.

§ 3. Наметим основные этапы доказательства теоремы.

Лемма 1. Вблизи точки O в точках x , не лежащих на конусе характеристик с вершиной в O , решение $u(x)$ допускает представление

$$u(x) = v(x) + V(x), \quad (2)$$

$$v(x) = [K(\xi - x), \phi(\xi)], \quad (3)$$

$$V(x) = \sum_{0 \leq |k| \leq q-n+1} a_k D^k K(x). \quad (4)$$

Здесь $K(x)$ — фундаментальное решение уравнения (1), построенное для рассматриваемого класса уравнений В. А. Боровиковым⁽⁵⁾; $a_k D^k = a_{k_1, \dots, k_n} \partial^{k_1} / \partial x_1^{k_1} \dots \partial^{k_n} / \partial x_n^{k_n}$, $|k| = k_1 + \dots + k_n$, a_k — постоянные; $[K(\xi - x), \phi(\xi)]$ — значение функционала $K(\xi - x)$ на функции $\phi(\xi)$; $\phi(\xi)$ имеет непрерывные производные порядка $p - m + 1$ и отлична от нуля только в области $R < |\xi| < (1 + \alpha)R$, где R и α — любые достаточно малые положительные числа.

Относительно p дополнительно к условиям п. 2 предполагается, что $p \geq n$, если n четно, и $p \geq n - 1$, если n нечетно.

Доказательство. Пусть $\varphi_{\varepsilon, \sigma}(|\xi|)$ — бесконечно дифференцируемая функция, определяемая условиями: $\varphi_{\varepsilon, \sigma} = 0$, если $|\xi| \leq \sigma - \varepsilon$; $\varphi_{\varepsilon, \sigma} = 1$, если $\sigma - \varepsilon < |\xi| \leq R$; $\varphi_{\varepsilon, \sigma} = 0$, если $|\xi| \geq (1 + \alpha)R$. Допустим еще, что $\varphi_{\varepsilon, \sigma}$ не зависит от ε и σ в области $R \leq |\xi| \leq (1 + \alpha)R$, а в области $\sigma - \varepsilon \leq |\xi| \leq \sigma$ монотонно по $|\xi|$ изменяется от 0 до 1. Пусть σ столь мало, что сфера $|\xi| = \sigma$ не пересекает характеристического конуса с вершиной в точке x . Тогда в области $|\xi| < \sigma$ фундаментальное решение $K(\xi - x)$ уравнения (1) является аналитической функцией⁽⁵⁾.

Функция $u_{\varepsilon, \sigma} = u \varphi_{\varepsilon, \sigma}$ удовлетворяет уравнению $Lu_{\varepsilon, \sigma} = f_{\varepsilon, \sigma}$, где $f_{\varepsilon, \sigma}$ имеет непрерывные в \bar{G} производные порядка $p - m + 1$ и отлична от нуля только в областях $\sigma - \varepsilon < |\xi| < \sigma$ и $R < |\xi| < (1 + \alpha)R$. Положим $(-1)^m f_{\varepsilon, \sigma} = f_{\varepsilon, \sigma}^* + \psi$, где ψ совпадает с $(-1)^m f_{\varepsilon, \sigma}$ в области $R < |\xi| < (1 + \alpha)R$ и вне этой области равна нулю. Пользуясь определением фундаментального решения, имеем

$$u(x) = u_{\varepsilon, \sigma}(x) = \left[L \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right) K(\xi - x), u_{\varepsilon, \sigma}(x) \right] = (-1)^m [K(\xi - x), f_{\varepsilon, \sigma}(\xi)]$$

, следовательно,

$$u(x) = [K(\xi - x), \phi(\xi)] + [K(\xi - x), f_{\varepsilon, \sigma}^*(\xi)]. \quad (5)$$

Первое слагаемое в правой части (5), ввиду аналитичности $K(\xi - x)$ в области $\sigma - \varepsilon < |\xi| < \sigma$, представляется интегралом

$$\int_{\sigma - \varepsilon < |\xi| < \sigma} K(\xi - x) Lu_{\varepsilon, \sigma} d\xi. \quad (6)$$

После интегрирования по частям (6) переходит в интеграл по сфере $|\xi| = \sigma$ от билинейной формы $M\{K(\xi - x), u(\xi)\}$, содержащей производные $K(\xi - x)$ и $u(\xi)$ до порядка $m - 1$.

Разлагая $K(\xi - x)$ в ряд Тейлора около точки $\xi = 0$ и устремляя σ к нулю, получаем формулы (2), (4) вполне аналогично тому, как в (6) (стр. 163) получено разложение гармонической функции вблизи изолированной особой точки.

Лемма 2. *Функция $v(x) = [K(\xi - x), \phi(\xi)]$ имеет в полной окрестности \bar{G} точки O непрерывные производные порядка $p - n$, если n четно, и $p - n + 1$, если n нечетно.*

Доказательство леммы 2 проводится путем исследования формулы (4) работы (5) для $K(x)$ с учетом гладкости $\phi(\xi)$, указанной в лемме 1.

Лемма 3. *Пусть n нечетно и $p \geq P(m, n)$ (определение $P(m, n)$ см. в формулировке теоремы). Тогда $V(x) \equiv 0$.*

Для доказательства леммы 3 мы исследуем поведение $V(x)$ вблизи неособой точки конуса характеристик $\Gamma(x) = 0$ с вершиной в точке O аналогично тому, как изучается асимптотика $K(x)$ в (5). Если $V(x) \not\equiv 0$, некоторые производные $V(x)$ неограничены вблизи конуса $\Gamma(x) = 0$. Это приводит к противоречию с равенством (2) и установленной в лемме 2 гладкостью $v(x)$.

Замечание. Как показано в (5), асимптотика $K(x)$ вблизи точки x^* , принадлежащей конусу характеристик $\Gamma(x) = 0$, зависит не только от m и n , но еще от четности некоторого целого числа k , характеризующего расположение линий кривизны конуса $L(\omega) = 0$ в точке ω^* , двойственной точке x^* .

Лемма 3 справедлива и для четного n , если хотя бы для одной точки x^* число k нечетно, так как соответствующие производные $K(x)$ и в этом случае неограничены. При этом $P(m, n) = n$, если $m \leq \frac{n}{2}$, и $P(m, n) = m + \frac{n}{2} - 1$, если $m > \frac{n}{2}$.

Сопоставляя леммы 1, 2 и 3, получаем доказательство теоремы для нечетного n , а также для четного n при условиях, указанных в замечании.

§ 4. Случай, когда n четное и, кроме того, k для всех точек x^* также четное, приходится рассматривать отдельно. В этом случае особенности $K(x)$ могут иметь чисто сингулярный характер (δ -функция и ее производные). Поэтому метод, использованный для доказательства леммы 3, применить нельзя. Для этого случая роль леммы 3 играет в доказательстве теоремы следующая лемма.

Лемма 4. *Если p достаточно велико ($p \geq \tilde{P}(m, n)$), то $V(x)$ является аналитической функцией в полной окрестности \bar{G} точки O .*

Лемма 4 доказывается с помощью метода спуска по числу независимых переменных. Изложим идею доказательства. Из лемм 1 и 2 следует, что $V(x)$ обладает любой, сколь угодно высокой гладкостью в неполной окрестности G , если p достаточно велико. Этой же гладкостью обладает сумма членов одной и той же степени однородности, входящих в $V(x)$. Поэтому достаточно рассмотреть случай, когда $V(x)$ есть однородная функция.

Пусть $W_\alpha = D^\alpha V$. Интегрируя W_α по всем прямым с фиксированным направляющим вектором l , получаем однородную функцию $Z_{\alpha, l}(x)$, степень которой будет отрицательной, если $|\alpha|$ достаточно велико. $Z_{\alpha, l}(x)$ удовлетворяет некоторому уравнению вида (1) с числом независимых переменных, равным $n - 1$. Если это уравнение удовлетворяет условиям п. 2, то $Z_{\alpha, l} \equiv 0$, так как теорема 1 доказана для нечетного $n' = n - 1$. Вследствие общих свойств алгебраических поверхностей таких направлений l оказывается достаточно много для того, чтобы можно утверждать, что ин-

теграл от W_α по любой гиперплоскости равен нулю.¹ Отсюда следует ((⁷), стр. 132), что $W_\alpha(x) \equiv 0$, т. е. $V(x)$ есть многочлен.

Суммируя условия, налагаемые на p в ходе доказательства, получаем следующее значение для $\tilde{P}(m, n)$:

$$\tilde{P}(m, n) = m + n + P(m, n - 1).$$

Поступило
15 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Г. Петровский, Матем. сборн., № 17 (59), 289 (1945). ² И. Г. Петровский, Л. А. Чудов, Усп. матем. наук, 9, в. 3 (61), 175 (1954). ³ Л. А. Чудов, ДАН, 90, № 4, 507 (1953). ⁴ Л. А. Чудов, Диссертация, МГУ, 1952. ⁵ В. А. Боровиков, ДАН, 119, № 3 (1958). ⁶ С. Л. Соболев, Уравнения математической физики, изд. 3, 1954. ⁷ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Обобщенные функции и действия над ними, М., 1958.

Д. М. ЭЙДУС

О ПРИНЦИПЕ ПРЕДЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 18 XII 1958)

1. Рассмотрим уравнение эллиптического типа

$$gu \equiv - \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} (a_{ij}(x) \frac{\partial u}{\partial x_j}) + q(x)u = \lambda u + f(x) \quad (1)$$

в бесконечной области Ω трехмерного пространства R при краевом условии

$$u|_{\Gamma} = 0, \quad (2)$$

где Γ — граница области; λ — точка непрерывного спектра нашего оператора, рассматриваемого в $L_2(\Omega)$. Принцип предельного поглощения состоит в том, что решением краевой задачи (1), (2) называется предел при $\varepsilon \rightarrow +0$ (или при $\varepsilon \rightarrow -0$) того решения уравнения

$$gu = (\lambda + \varepsilon i)u + f, \quad (3)$$

которое удовлетворяет условию (2) и принадлежит L_2 . Этот принцип требует обоснования. Именно, следует доказать, что указанный предел существует и является решением задачи (1), (2). А. Г. Свешников в статье ^(1,2) провел это доказательство для уравнения $-\Delta u = \lambda u + f$ в слое между двумя параллельными плоскостями и в бесконечном цилиндре. А. Я. Повзнер в статье ⁽³⁾ рассмотрел случай уравнения $-\Delta u + qu = \lambda u + f$ во всем пространстве R . При этом функция $q(x)$ предполагалась непрерывной и убывающей на бесконечности как $r^{-3-\alpha}$, где $\alpha > 1/2$; r — расстояние от точки x до начала координат. В настоящей заметке рассматривается случай области с конечной границей, а также случай, когда бесконечная часть области является цилиндром.

Будем предполагать функции a_{ij} вещественными, ограниченными и непрерывно дифференцируемыми в $\Omega + \Gamma$, функцию q — вещественной, ограниченной и измеримой в Ω , функцию f — принадлежащей $L_2(\Omega)$. Кроме того нам понадобятся и другие предположения об этих функциях, которые указаны ниже.

Введем некоторые классы функций. Пусть $\overline{W}_2^{(l)}$ — класс функций, каждая из которых определена в Ω и в любой конечной внутренней подобласти Ω' принадлежит $W_2^{(l)}(\Omega')$. Пространство D_0 определим, как обычно, замыканием в метрике $W_2^{(1)}$ множества функций, обращающихся в нуль в пограничных полосках. Обозначим через S_ρ сферу радиуса ρ с центром в начале координат, а через Ω_ρ — множество всех точек из Ω , лежащих внутри S_ρ . Введем класс функций \overline{D}_0 следующим образом: функция ϕ считается принадлежащей \overline{D}_0 , если она определена в Ω и существует такая последовательность функций $\phi_n \in \overline{W}_2^{(1)}$, обращающихся в нуль в пограничных полосках, что в любой области Ω_ρ имеет место $\phi_n \rightarrow \phi$ в метрике

$W_2^{(1)}(\Omega_p)$. Положим $\Phi = \overline{D}_0 \cap \overline{W}_2^{(2)}$ и определим на функциях $\varphi \in \Phi$ дифференциальную операцию \overline{G} с помощью равенства $\overline{G}\varphi = g\varphi$. Заменим теперь краевую задачу (1), (2) уравнением

$$\overline{G}u = \lambda u + f. \quad (4)$$

Будем говорить, что последовательность функций $\varphi_n \in \Phi$ сходится в смысле (Ф) к функции φ , если $\varphi_n \rightarrow \varphi$ в любой конечной внутренней подобласти Ω' в метрике $W_2^{(2)}(\Omega')$ и, кроме того, $\varphi_n \rightarrow \varphi$ в любой Ω_p в метрике $W_2^{(1)}(\Omega_p)$ (очевидно, что тогда $\varphi \in \Phi$). Определим класс функций F так: $\varphi \in F$, если $\varphi \in D_0 \cap \overline{W}_2^{(2)}$ и $g\varphi \in L_2$. Определим на F оператор G , рассматриваемый в L_2 , с помощью равенства $G\varphi = g\varphi$. Можно доказать, что G — самосопряженный оператор. Краевую задачу (3), (2) заменим уравнением

$$Gu = (\lambda + \varepsilon i)u + f. \quad (5)$$

Из самосопряженности G следует однозначная разрешимость этого уравнения при $\varepsilon \neq 0$.

2. Предположим сначала, что существует такая сфера S_{ρ_0} , что вся граница Γ лежит внутри S_{ρ_0} , а вне S_{ρ_0} имеют место $a_{ij} \equiv \delta_{ij}$, $|q(x)| \leq c_1 r^{-2-\alpha}$, $|f(x)| \leq c_2 r^{-3-\beta}$, где $\alpha > 1/6$, $\beta > 0$, $c_k > 0$ — постоянные. Известно [4], что тогда все точки $\lambda \geq 0$ являются точками непрерывного спектра оператора G , а при $\lambda < 0$ спектр дискретен. Обозначим через A множество всех положительных λ являющихся точками непрерывности спектральной функции оператора G .

Теорема 1. Пусть $\lambda \in A$; тогда существует не более одного решения уравнения (4), удовлетворяющего условию излучения

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_{S_\rho} \left| \frac{\partial u}{\partial r} - i \sqrt{\lambda} u \right|^2 dS = 0. \quad (6)$$

Теорема 2. Пусть $\lambda \in A$; тогда решение u_ε уравнения (5) при $\varepsilon \rightarrow +0$ стремится в смысле (Ф) к функции u , являющейся решением уравнения (4) и удовлетворяющей условию (6).

Для доказательства установим сначала равномерную по ε ограниченность интеграла

$$I(u_\varepsilon) = \int_{\Omega} \frac{|u_\varepsilon|^2}{1 + r^{1+\alpha}} d\Omega$$

для $\varepsilon > 0$. Допустим противное; тогда для некоторой последовательности $\varepsilon_n \rightarrow +0$ имеет место $I(u_{\varepsilon_n}) \rightarrow \infty$ (ниже индекс n опускается). Положим $v_\varepsilon = [I(u_\varepsilon)]^{-1/2} u_\varepsilon$, тогда $I(v_\varepsilon) = 1$, и $G(v_\varepsilon) = (\lambda + \varepsilon i)v_\varepsilon + [I(u_\varepsilon)]^{-1/2} f$. Отсюда с помощью известных интегральных оценок для производных решений уравнений эллиптического типа получим, что из последовательности v_ε можно выделить подпоследовательность, сходящуюся в смысле (Ф). Предельная функция v будет удовлетворять уравнению

$$\overline{G}v = \lambda v. \quad (7)$$

Далее доказывается равенство

$$I(v) = 1. \quad (8)$$

Затем устанавливается, что функция v удовлетворяет условию (6). Из (7) теоремы 1 следует, что $v = 0$, что противоречит равенству (8). Тем самым доказано неравенство $I(u_\varepsilon) \leq c_3$. С помощью этого неравенства аналогичным образом доказывается возможность выделения из u_ε последовательности u_{ε_m} , где $\varepsilon_m \rightarrow +0$, сходящейся к решению уравнения (4), удовлетворяющему условию (6). В силу теоремы 1 получим сходимость u_ε при $\varepsilon \rightarrow +0$.

Теорема 3. Пусть все точки промежутка $a \leq \lambda \leq b$, где $a > 0$, принадлежат A . Пусть $u = u(x, \lambda)$ — построенный выше предел u_ε , рассматриваемый как функция x и λ , где $x \in \Omega$, $\lambda \in [a, b]$. Тогда для любой конечной внутренней подобласти Ω' существует такая постоянная $c_4(\Omega')$, что для любых λ_1 и λ_2 из $[a, b]$ и для всех $x \in \Omega'$ имеет место неравенство

$$|u(x, \lambda_2) - u(x, \lambda_1)| \leq c_4 |\lambda_2 - \lambda_1|^\sigma, \quad (9)$$

где $\sigma = 1$.

Рассмотрим теперь другой принцип, с помощью которого выделяется определенное решение уравнения (4) — принцип предельной амплитуды. Согласно этому принципу решением задачи (1), (2) называется предел

$\lim_{t \rightarrow +\infty} \omega e^{iV\bar{\lambda}t}$, где $\omega(x, t)$ — решение смешанной задачи для уравнения

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial t^2} + g\omega = e^{-iV\bar{\lambda}t} f$$

при краевых условиях (1), (2) и при нулевых начальных условиях. Этот принцип был сформулирован А. Н. Тихоновым и А. А. Самарским ⁽⁵⁾. О. А. Ладыженская ⁽⁶⁾ провела обоснование в случае, когда $g = -\Delta + q$, $\Omega = R$.

Будем дополнительно предполагать, что функция $q(x)$ неотрицательна в Ω и тождественно равна нулю вне некоторой сферы. Тогда оператор G не имеет собственных значений. С помощью теоремы 3 доказывается:

Теорема 4. Пусть ω — решение уравнения

$$\frac{d^2 \omega}{dt^2} + G\omega = f e^{-iV\bar{\lambda}t},$$

удовлетворяющее начальным условиям

$$\omega|_{t=0} = \gamma_1, \quad \frac{d\omega}{dt} \Big|_{t=0} = \gamma_2,$$

где $\lambda > 0$; функции γ_1 и γ_2 отличны от нуля лишь в некоторой конечно подобласти, причем $\gamma_1 \in F$, $\gamma_2 \in D_0$. Тогда в любой точке $x \in \Omega$ имеет место равенство

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \omega e^{iV\bar{\lambda}t} = u(x, \lambda).$$

3. Рассмотрим в пространстве R переменных x_1, x_2, x_3 область Ω , состоящую из двух частей Ω_1 и Ω_2 . Часть Ω_1 предполагается конечно (т. е. содержится внутри некоторой сферы). Часть же Ω_2 представляется собой полубесконечный цилиндр $x_3 \geq 0$, $(x_1, x_2, 0) \in \tau$, где τ — конечная плоская область, расположенная в плоскости $x_3 = 0$ и имеющая границу Γ . Будем предполагать, что в Ω_2 $q \equiv f \equiv 0$, $a_{ij} \equiv \delta_{ij}$. Обозначим через μ_k φ_k собственные значения и собственные функции двумерного оператора Лапласа для области τ при краевом условии $\varphi_k|_\Gamma = 0$. Известно ⁽⁷⁾, что спектр оператора G дискретен левее точки μ_1 и непрерывен правее этой точки. Обозначим через B множество всех точек непрерывности спектральной функции оператора G , не совпадающих ни с одной из точек μ_k .

Теорема 5. Пусть $\lambda \in B$; тогда решение u_ε уравнения (5) при $\varepsilon \rightarrow +0$ стремится в смысле (Ф) к некоторому решению уравнения (4).

Теорема 6. Пусть $a \leq \lambda \leq b$ — промежуток, все точки которого принадлежат B . Тогда имеет место утверждение теоремы 3 при $\sigma = 1/2$.

Рассмотрим теперь частный случай, когда область Ω удовлетворяет следующим условиям:

1) Всякая прямая, параллельная оси x_3 и имеющая общую точку с Γ пересекает Γ в одной и только в одной точке.

2) Если точка $(x_1, x_2, x_3) \in \Omega$, то $(x_1, x_2, 0) \in \tau$.

3) Поверхность Γ дважды непрерывно дифференцируема.

Теорема 7. Пусть область Ω удовлетворяет условиям 1), 2), 3) и всюду в Ω $a_{ij} \equiv \delta_{ij}$, $q \equiv 0$, причем $f \equiv 0$ в Ω_2 . Тогда оператор G не имеет собственных значений, и утверждение теоремы 5 имеет место при любом λ . Кроме того, утверждение теоремы 6 имеет место для любого промежутка $[a, b]$.

С помощью этой теоремы доказывается, что для рассматриваемого частного случая справедливо утверждение теоремы 4.

Поступило
10 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Свешников, ДАН, 73, № 5 (1950). ² А. Г. Свешников, ДАН, 80, № 3 (1951). ³ А. Я. Повзнер, Матем. сборн., 32, 1, 109 (1953). ⁴ И. М. Глазман, Матем. сборн., 35, 2, 231 (1954). ⁵ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ЖЭТФ, 18, 2 (1948). ⁶ О. А. Ладженская, Усп. матем. наук, 12, 3, 161 (1957). ⁷ D. S. Jones, Proc. Cambridge Phil. Soc., 49, № 4, 668 (1953).

А. АРЫНОВ

УСТАНОВИВШИЕСЯ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ТЕЧЕНИЯ ГАЗА С ОСЕВОЙ СИММЕТРИЕЙ (ВИХРЕВОЙ СЛУЧАЙ)

(Представлено академиком Л. И. Седовым 12 XII 1958)

Исходим из релятивистского звукового уравнения

$$\left[g^{ik} + \left(\frac{1}{a^2} - 1 \right) u^i u^k \right] \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} - v_q \Gamma_{ik}^q \right) = 0 \quad (1)$$

и вихревого уравнения

$$u^k \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) = - T \frac{\partial \sigma}{\partial x_i}, \quad (2)$$

где v_i — псевдоскорость ⁽¹⁾, σ — энтропия единицы остаточной энергии.

Формула (2) является инвариантной. Раскрывая применительно к нашему случаю (1) и (2) и пользуясь символами Кристоффеля для цилиндрических координат $x_1 = x$, $x_2 = r$, $x_3 = \varphi$, получим:

$$A \frac{\partial v_1}{\partial x} + B \frac{\partial v_1}{\partial r} + B \frac{\partial v_2}{\partial x} + C \frac{\partial v_2}{\partial r} + D \frac{\partial v_3}{\partial x} + K \frac{\partial v_3}{\partial r} + F = 0,$$

$$u^1 \frac{\partial v_0}{\partial x} + u^2 \frac{\partial u_0}{\partial r} = 0,$$

$$- u^0 \frac{\partial v_0}{\partial x} + u^2 \left(\frac{\partial v_1}{\partial r} - \frac{\partial v_2}{\partial x} \right) - u^3 \frac{\partial v_3}{\partial x} + T \frac{\partial \sigma}{\partial x} = 0,$$

$$- u^0 \frac{\partial v_0}{\partial r} + u^1 \left(\frac{\partial v_2}{\partial x} - \frac{\partial v_1}{\partial r} \right) - u^3 \frac{\partial v_3}{\partial r} + T \frac{\partial \sigma}{\partial r} = 0,$$

$$u^1 \frac{\partial v_3}{\partial x} + u^2 \frac{\partial u_3}{\partial r} = 0,$$

где

$$A = \left(\frac{1}{a^2} - 1 \right) u^{12} - 1, \quad B = \left(\frac{1}{a^2} - 1 \right) u^1 u^2, \quad C = \left(\frac{1}{a^2} - 1 \right) u^{22} - 1, \quad (3)$$

$$D = \left(\frac{1}{a^2} - 1 \right) u^1 u^2, \quad K = \left(\frac{1}{a^2} - 1 \right) u^2 u^3, \quad F = \left[\frac{1}{r^2} - \left(\frac{1}{a^2} - 1 \right) u^{32} \right] v_2 r.$$

К системе (I) добавим условия полосок:

$$\frac{\partial v_0}{\partial x} dx + \frac{\partial v_0}{\partial r} dr = dv_0,$$

$$\frac{\partial v_1}{\partial x} dx + \frac{\partial v_1}{\partial r} dr = dv_1,$$

$$\frac{\partial v_2}{\partial x} dx + \frac{\partial v_2}{\partial r} dr = dv_2,$$

$$\frac{\partial v_3}{\partial x} dx + \frac{\partial v_3}{\partial r} dr = dv_3,$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial r} dr = d\sigma. \quad (II)$$

Для составления характеристических уравнений системы (I), (II) надо приравнять к нулю определитель $\partial v_0 / \partial x$, $\partial v_0 / \partial r$, $dv_1 / \partial x$, $\partial v_1 / \partial r$, $\partial v_2 / \partial x$, $\partial v_2 / \partial r$, $\partial v_3 / \partial x$, $\partial v_3 / \partial r$, $\partial \sigma / \partial x$, $\partial \sigma / \partial r$:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & A & B & B & C & D & K & 0 & 0 \\ u^1 & u^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -u^0 & 0 & 0 & u^2 & -u^2 & 0 & -u^3 & 0 & T & 0 \\ 0 & -u^0 & 0 & -u^1 & u^1 & 0 & 0 & -u^3 & 0 & T \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u^1 & u^2 & 0 & 0 \\ dx & dr & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & dx & dr & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & dx & dr & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dx & dr & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dx & dr \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая, получим

$$(u^1 dr - u^2 dx)^3 = 0, \quad \frac{dr}{dx} = \frac{B}{A} \pm \frac{1}{A} \sqrt{B^2 - AC}. \quad (4)$$

Таким образом,

$$\operatorname{tg}(\theta \pm \alpha) = \frac{dr}{dx} = \frac{1}{A} (B \pm \sqrt{B^2 - AC}). \quad (5)$$

Повернем оси координат так, чтобы $\operatorname{tg} \theta = u_r / u_x$; тогда из (5) и (3) получим тангенс угла Маха в меридианной плоскости

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\sqrt{\beta u^2 - 1}}, \quad (6)$$

де

$$\beta = \frac{1}{a^2} - 1; \quad u^2 = u_x^2 + u_y^2;$$

$$u_x = \frac{dx}{ds} = u^1, \quad u_r = \frac{dr}{ds} = u^2, \quad u_\varphi = r \frac{d\varphi}{ds} = ru^3, \quad (7)$$

ds — дифференциал собственного времени ($C = 1$).

Вдоль характеристик должны существовать линейные соотношения между дифференциалами dv_0 , dv_1 , dv_2 , dv_3 , $d\sigma$ и ds . Последние получаются путем приравнивания к нулю всех остальных определителей системы.

Приравняем к нулю определитель, полученный заменой четвертого столбца основного определителя столбцом свободных членов системы (I), (II):

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & A & -F & B & C & D & K & 0 & 0 \\ u^1 & u^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -u^0 & 0 & 0 & 0 & -u^2 & 0 & -u^3 & 0 & T & 0 \\ 0 & -u^0 & 0 & 0 & u^1 & 0 & 0 & -u^3 & 0 & T \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u^1 & u^2 & 0 & 0 \\ dx & dr & 0 & dv_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & dx & dv_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & dv_2 & dx & dr & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & dv_3 & 0 & 0 & dx & dr & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & dx & dr \end{vmatrix} = 0.$$

Тогда при $u^1 dr - u^2 dx \neq 0$

$$(F dx - A dv_1) \left(\frac{dr}{dx} \right)^2 + (Au^2 dv_1 - Bu^3 dv_3 - Fu^2 dx + Du^2 dv_3 - Ku^1 dv_3 - Bu^0 dv_0 - Cu^1 dv_2 + BT d\sigma) \frac{dr}{dx} + C(u_0 dv_0 + u^2 dv_2 + u^3 dv_3 - T d\sigma) = 0$$

или

$$(-Bu_0 dx dr + Cu_0 dx^2) dv_0 + (-Au^1 dr^2 + Au^2 dx dr) dv_1 + \\ + (-Cu^1 dx dr + Cu^2 dx^2) dv_2 + (-Bu^3 dx dr + Du^2 dx dr - Ku^1 dx dr + \\ + Cu^3 dx^2) dv_3 + (TB dx dr - TC dx^2) d\sigma + (Fu^1 dr^2 - Fu^2 dx dr) dx = 0.$$

Подставляя значение dr/dx из (5) и значения коэффициентов из (3), после некоторых упрощений получим вдоль линий Маха меридианной плоскости

$$dv_1 \cos(\theta \mp \alpha) dv_2 \sin(\theta \mp \alpha) = \\ = -\left(u_0 dv_0 + \frac{u_\varphi}{r} dv_3 + T d\sigma\right) \frac{\cos \alpha}{u} - \frac{u_\varphi^2 - u^2 \sin^2 \alpha}{u} \frac{J}{r} ds, \quad (8)$$

где ds — элемент дуги линии Маха в меридианной плоскости. Остальные побочные определители в данном случае также равны нулю.

С другой стороны, уравнения

$$u^1 \frac{\partial v_0}{\partial x^1} + u^2 \frac{\partial v_0}{\partial x^2} = u^1 \frac{\partial v_3}{\partial x^1} + u^2 \frac{\partial v_3}{\partial x^2} = u^1 \frac{\partial \sigma}{\partial x^1} + u^2 \frac{\partial \sigma}{\partial x^2} = 0$$

(см. систему (I)) показывают, что вдоль линий тока

$$dv_0 = 0, \quad dv_3 = 0, \quad d\sigma = 0. \quad (9)$$

Иначе говоря, вдоль линий тока постоянны удельная энтропия σ , константа Бернулли

$$J_0 = v_0 = \frac{J}{V \sqrt{1 - w^2}}$$

(w — модуль обыкновенной скорости) и циркуляция трансверсальной псевдоскорости.

Формула (8) аналогична классической формуле, но вместо обычной скорости здесь стоит псевдоскорость

$$v_i = Ju_i.$$

При предельном переходе $J \rightarrow 1$ получим соответствующие классические формулы ⁽²⁾ для случая

$$i_0 = i + \frac{w^2}{2} = \text{const}, \quad \Gamma = 2\pi u_\varphi = \text{const};$$

в случае переменных Γ и i_0 результат, возможно, является новым и для классической газодинамики.

В случае действительного угла Маха, т. е. при $\left(\frac{1}{a^2} - 1\right)u^2 > 1$, с помощью полученной системы характеристических уравнений задача Коши и краевые задачи теории установившихся течений решаются обычным методом характеристик.

Кабардино-Балкарский
государственный университет

Поступило
10 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. И. Франкль, ЖЭТФ, 31, в. 3 (1956). ² Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе, Теоретическая гидродинамика, 2, М., 1955, стр. 185.

А. С. МОНИН

К ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНО-ИЗОТРОПНОЙ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 24 XII 1958)

А. Н. Колмогоров ^(1,2) ввел понятие локально-изотропной турбулентности, явившееся основой для развития в последующие годы теории турбулентных движений жидкости и для решения ряда важных практических задач. В заметке ⁽²⁾ А. Н. Колмогоровым дано динамическое уравнение

$$D_{III} - 6\nu \frac{dD_{II}}{dr} = -\frac{4}{5}\varepsilon r, \quad (1)$$

играющее фундаментальную роль в теории локально-изотропной турбулентности (ν — коэффициент вязкости; ε — скорость диссипации турбулентной энергии; D_{II} и D_{III} — продольные структурные функции поля скорости второго и третьего порядка, см. ниже формулы (10), (11)).

Однако уравнение (1), а также некоторые другие формулы теории локально-изотропной турбулентности (например, формула (11) ниже) до сих пор не поддавались аккуратному выводу, и для их доказательства приходилось допускать, что турбулентность является не только локально-изотропной, но и просто изотропной (см., например, ⁽³⁻⁷⁾). Но для турбулентности в природных условиях такое допущение в большинстве случаев совершенно непригодно, в то время как формулы теории локально-изотропной турбулентности получают эмпирическое подтверждение. Ниже предлагается подход к теории локально-изотропной турбулентности, позволяющий более аккуратно вывести известные результаты и получать некоторые новые.

Пусть S — неподвижная («абсолютная») система декартовых координат x_i ; $u_i = u_i(x, t)$ — компоненты скорости движения жидкости в системе S ; $x_{0i}(t)$ — координаты некоторой фиксированной жидкой частицы A (величины, относящиеся к точке x_{0i} , будем обозначать индексом нуль). Введем подвижную систему S^* декартовых координат r_i , начало отсчета которой движется вместе с жидкой частицей A , а оси координат параллельны осям системы S : $r_i = x_i - x_{0i}(t)$. Компоненты скорости движения жидкости в системе S^* обозначим $v_i = v_i(r, t) = u_i - u_{0i}$.

В случае несжимаемой жидкости ($\partial u_\alpha / \partial x_\alpha = 0$, а потому и $\partial v_\alpha / \partial r_\alpha = 0$), рассмотрением которого мы ограничимся, уравнения гидродинамики содержат кроме скорости еще лишь одну характеристику $P = p/\rho$ (p — давление, ρ — плотность). Турбулентность будем называть локально-изотропной, если для значений относительных скоростей $v_i(r, t)$ и разностей $P(r + x_0, t) - P_0$ на любом конечном множестве точек (r_k, t_k) определены распределения вероятностей, причем эти распределения не зависят от выбора жидкой частицы A и инвариантны относительно ортогональных преобразований исходных координат x_i и относительно сдвигов на оси времени. Ниже мы будем рассматривать величины v_i и $P - P_0$ лишь в фиксированный момент времени, так что указанные распределения не будут зависеть от времени.

Корреляционная теория локально-изотропных функций точки пространства развита А. М. Ягломом ⁽⁸⁾. Рассмотрим локально-изотропное поле скорости $u_i(x)$. При естественном предположении, что оно не содержит слагаемого, линейно зависящего от x , математические ожидания разностей $u_i(x) - u_i(x-r)$ равны нулю ⁽⁸⁾, и важнейшими характеристиками таких разностей будут их вторые моменты — структурные функции

$$D_{ij}(x; r_1, r_2) = \overline{[u_i(x+y) - u_i(x+y-r_1)][u_j(y) - u_j(y-r_2)]}, \quad (2)$$

общий вид которых дается формулой ⁽⁸⁾

$$D_{ij}(x; r_1, r_2) = \int_0^\infty \int_{\Sigma_\lambda} e^{i\lambda x} (1 - e^{-i\lambda r_1}) (1 - e^{-i\lambda r_2}) dF_{ij}(\lambda) \frac{d\sigma(\lambda)}{4\pi\lambda^2}, \quad (3)$$

$$dF_{ij}(\lambda) = \frac{\lambda_i \lambda_j}{\lambda^2} d\Phi_1(\lambda) + \left(\delta_{ij} - \frac{\lambda_i \lambda_j}{\lambda^2} \right) d\Phi_2(\lambda),$$

где $d\sigma(\lambda)$ — элемент поверхности сферы Σ_λ радиуса λ ; $\Phi_1(\lambda)$ и $\Phi_2(\lambda)$ — вещественные неубывающие непрерывные слева функции, удовлетворяющие

условиям $\int_0^\infty \frac{\lambda^2 d\Phi_i(\lambda)}{1 + \lambda^2} < \infty$. Согласно (3) функции (2) симметричны по i и j , что позволяет выразить их через структурные функции с одним аргументом $D_{ij}(0; r, r) = D_{ij}(r)$:

$$D_{ij}(x; r_1, r_2) = 1/2 [D_{ij}(x+r_2) + D_{ij}(x-r_1) - D_{ij}(x) - D_{ij}(x-r_1+r_2)]. \quad (4)$$

Если поле скорости u_i соленоидально (несжимаемая жидкость), то в (3) следует положить $d\Phi_1(\lambda) = 0$. При этом с помощью (3) или (4) нетрудно получить формулу

$$\frac{\partial D_{i\alpha}(r)}{\partial r_\alpha} = 0. \quad (5)$$

Рассмотрим взаимную структурную функцию скорости и давления, получаемую из (2) заменой u_j на P . Функция D_{iP} представляется интегралом, аналогичным (3), но $dF_{iP}(\lambda)$ будет иметь вид $\frac{\lambda_i}{\lambda} d\Phi_3(\lambda)$. В случае несжимаемой жидкости нетрудно убедиться, что следует положить $d\Phi_3(\lambda) = 0$, так что D_{iP} тождественно равно нулю: в несжимаемой жидкости разности скоростей не коррелируют с разностями давлений.

Для вывода динамических уравнений воспользуемся тем, что ускорение в данной точке пространства по отношению к подвижной системе отсчета S^* (относительное ускорение w_i^*) равно разности «абсолютного» ускорения w_i и переносного ускорения w_{0i} (ускорение системы S^* относительно S). Запишем w_i^* в терминах системы S^* , а w_i и w_{0i} — в терминах системы S :

$$w_i^* = \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial v_i}{\partial r_\alpha}; \quad w_i = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \Delta u_i; \quad w_{0i} = -\frac{\partial P_0}{\partial x_{0i}} + \nu \Delta_0 u_{0i},$$

где Δ и Δ_0 — операторы Лапласа по x_i и x_{0i} .

Учитывая, что $\Delta u_i = \Delta(u_i - u_{0i})$ и $\Delta_0 u_{0i} = -\Delta_0(u_i - u_{0i})$, запишем равенство $w_i^* = w_i - w_{0i}$ в виде

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial v_i}{\partial r_\alpha} = \frac{\partial P_0}{\partial x_{0i}} - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu (\Delta + \Delta_0)(u_i - u_{0i}). \quad (6)$$

Умножим левую часть этого равенства на v_j и правую на $u_j - u_{0j}$ ($= v_j$), просимметрируем по индексам i и j и применим операцию мате-

матического ожидания. Учитывая, что $\partial D_{ij} / \partial t = 0$, а разности скоростей не коррелируют с разностями давлений, и пользуясь уравнением неразрывности $\partial v_\alpha / \partial r_\alpha = 0$ и тождеством $a\Delta b + b\Delta a = \Delta ab - 2 \frac{\partial a}{\partial x_\alpha} \frac{\partial b}{\partial x_\alpha}$, получим

$$\frac{\partial D_{ij\alpha}}{\partial r_\alpha} = 2\nu \Delta D_{ij} - 2\nu \frac{\partial u_i}{\partial x_\alpha} \frac{\partial u_j}{\partial x_\alpha} - 2\nu \frac{\partial u_{0i}}{\partial x_{0\alpha}} \frac{\partial u_{0j}}{\partial x_{0\alpha}}, \quad (7)$$

где $D_{ijk} = \overline{v_i v_j v_k}$.

Вследствие локальной изотропности последние два слагаемых суть постоянные тензоры, и поскольку единственным постоянным тензором, инвариантным относительно ортогональных преобразований, является δ_{ij} , каждое из этих слагаемых равно $a\delta_{ij}$. Постоянная a может быть выражена через скорость диссипации энергии

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \nu \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right)^2 = \nu \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right)^2$$

(слагаемое $\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}$ равно нулю вследствие (4) и (5)). При этом получается

$$\frac{\partial D_{ij\alpha}}{\partial r_\alpha} = 2\nu \Delta D_{ij} - \frac{4}{3} \varepsilon \delta_{ij}. \quad (8)$$

Согласно (5) из этого уравнения вытекает формула

$$\frac{\partial^2 D_{i\alpha\beta}(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} = 0. \quad (9)$$

Вследствие изотропности и симметрии по индексам каждый из тензоров D_{ij} и D_{ijk} выражается через две скалярные функции. Тождества (5) и (9) позволяют выразить каждый из этих тензоров через одну скалярную функцию:

$$D_{ij} = -\frac{1}{2} r \frac{dD_{II}}{dr} \frac{r_i r_j}{r^2} + \left(D_{II} + \frac{1}{2} r \frac{dD_{II}}{dr} \right) \delta_{ij}, \quad (10)$$

$$D_{ijk} = \frac{1}{6} \left(D_{III} + r \frac{dD_{III}}{dr} \right) \left(\frac{r_i}{r} \delta_{jk} + \frac{r_j}{r} \delta_{ik} + \frac{r_k}{r} \delta_{ij} \right) + \frac{1}{2} \left(D_{III} - r \frac{dD_{III}}{dr} \right) \frac{r_i r_j r_k}{r^3}. \quad (11)$$

Подставляя эти функции в (8), произведя дифференцирование и пользуясь независимостью тензоров $r_i r_j$ и δ_{ij} , мы получим два уравнения, связывающие функции D_{II} и D_{III} . Оба эти уравнения оказываются следствием уравнения

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{4}{r} \right) \left(D_{III} - 6\nu \frac{dD_{II}}{dr} \right) = -4\varepsilon.$$

Интегрируя это уравнение по r при условии регулярности величины $D_{III} - 6\nu \frac{dD_{II}}{dr}$ в нуле, получаем уравнение А. Н. Колмогорова ⁽¹⁾.

Уравнение (6) оказывается весьма удобным для вывода дальнейших динамических уравнений, связывающих структурные функции локально-изотропной турбулентности. Так, аналогично выводу уравнения (8), для функции

$$D_{ij, k}(\xi, \eta) = \overline{v_i(\xi) v_j(\xi) v_k(\eta)} \quad (12)$$

удается вывести уравнение

$$\frac{\partial D_{i\alpha, j}(\xi, \eta)}{\partial \xi_\alpha} + \frac{\partial D_{j\alpha, i}(\eta, \xi)}{\partial \eta_\alpha} =$$

$$= \nu \Delta D_{ij}(\xi) + \nu \Delta D_{ij}(\eta) - \nu \Delta D_{ij}(\xi - \eta) - \frac{2}{3} \varepsilon \delta_{ij}. \quad (13)$$

Институт физики атмосферы
Академии наук СССР

Поступило
16 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Колмогоров, ДАН, 30, № 4, 299 (1941). ² А. Н. Колмогоров, ДАН, 32, № 1, 19 (1941). ³ А. М. Обухов, А. М. Яглом, Прикл. матем. и мех., 15, № 1, 3—26 (1951). ⁴ А. М. Обухов, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 24 (15), 3 (1954). ⁵ А. М. Яглом, ДАН, 69, № 6, 743 (1949). ⁶ G. K. Batchelor, Proc. Camb. Phil. Soc., 43, № 4, 533 (1947). ⁷ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1953. ⁸ А. М. Яглом, Теория вероятностей и ее применения, 2, в. 3, 292 (1957).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Н. Н. РЫКАЛИН

ОБ УСЛОВИЯХ РАСЩЕПЛЕНИЯ РЕШЕНИЙ
ЛИНЕЙНОГО ПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ
НА ОРТОГОНАЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

1. Постановка вопроса. В области V пространства n измерений, неограниченной или ограниченной гиперповерхностью S_n , протекает процесс изменения скаляра $u(P_n, t)$, описываемый неоднородным линейным параболическим уравнением с независимыми источниками $\omega(P_n, t)$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = A_n u + \omega, \quad P_n \in V, \quad -\infty < t < +\infty. \quad (1,1)$$

Здесь A_n — линейный оператор 2-го порядка над n ортогональными координатами x_1, \dots, x_n точки P_n

$$A_n = \sum_{i=1}^n \left(a_{ni} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + b_{ni} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + c_n. \quad (1,2)$$

Условие на границе S_n положим без ограничения общности линейным и однородным

$$\frac{\partial u}{\partial n} + f_n u = 0, \quad P_n \in S_n, \quad -\infty < t < +\infty. \quad (1,3)$$

Коэффициенты a_{ni} , b_{ni} , c_{ni} и f_{ni} , $i = 1, \dots, n$, зависят от координат точки P_n и от времени t . По крайней мере один из коэффициентов a_{ni} во всей области задания отличен от нуля.

Определим условия, при которых скаляр $u(P_n, t)$ расщепляется на ортогональные составляющие, т. е. выражается произведением скаляров

$$u(P_n, t) = u_k(P_k, t) \cdot u_m(P_m, t), \quad k + m = n, \quad (1,4)$$

зависящих соответственно от k координат x_1, \dots, x_k и от времени и от m координат x_{k+1}, \dots, x_n и от времени и удовлетворяющих уравнениям и граничным условиям того же типа, но для меньшего числа измерений.

2. Процесс в неограниченной области. Чтобы уравнение (1,1) для произведения (1,4) распалось на два независимых уравнения для его составляющих u_k и u_m , необходимо: а) представить оператор A_n суммой операторов A_k и A_m

$$A_n = A_k + A_m, \quad (2,1)$$

построенных по определению (1,2), каждый из которых зависит только от координат соответствующей группы (k или m) и от времени; $a_{ni} = a_{ki}$, $b_{ni} = b_{ki}$, $i = 1, \dots, k$; $a_{ni} = a_{mi}$, $b_{ni} = b_{mi}$, $i = k+1, \dots, m$; $c_n = c_k + c_m$; б) источник положить мгновенным и представить его интенсивность произведением сомножителей, зависящих от координат соответствующей группы

$$\omega = \omega_k(P_k) \cdot \omega_m(P_m) \delta(t); \quad (2,2)$$

момент приложения источника принят за нуль отсчета времени; очевидно, что это условие эквивалентно заданию начального распределения $u(P_n, 0) = \omega_k \omega_m$.

При условиях а) и б) уравнение (1,1)

$$u_k \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_m \right) u_m + u_m \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_k \right) u_k = \omega_k \omega_m \delta(t)$$

распадается на два уравнения для ограниченных и не равных нулю со множителей u_k и u_m

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_m \right) u_m(P_m, t) &= \omega_m(P_m) \delta(t), \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_k \right) u_k(P_k, t) &= \omega_k(P_k) \delta(t), \end{aligned} \quad (2,3)$$

каждое из которых описывает независимый процесс в пространстве n измерений, заданный мгновенными источниками $\omega_k \delta(t)$ и $\omega_m \delta(t)$ или, что то же, начальными распределениями $u_k(P_k, 0)$ и $u_m(P_m, 0)$.

Расщепление процесса (1,4) на ортогональные составляющие можно записать, применяя символы обратных операторов

$$u(P_n, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_k \right)^{-1} \omega_k(P_k) \delta(t) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_m \right)^{-1} \omega_m(P_m) \delta(t). \quad (2,4)$$

3. Процесс в ограниченной области. Пусть область M в пространстве n измерений есть пересечение областей, ограниченных ортогональными гиперцилиндрами $S_{nk}(t)$ и $S_{nm}(t)$, зависящими только от координат соответствующей группы, k или m , и от времени, а коэффициенты f_n на поверхности каждого из гиперцилиндров зависят только от его координат, k или m , и от времени

$$f_n(x_1, \dots, x_n, t) = \begin{cases} f_k(x_1, \dots, x_k, t), & P_n \in S_{nk}(t); \\ f_m(x_{k+1}, \dots, x_n, t), & P_n \in S_{nm}(t). \end{cases} \quad (3,1)$$

Тогда линейное однородное граничное условие (1,3) на гиперповерхности S_n для расщепляющейся функции u (1,4) распадается на два независимых условия для составляющих функций u_k и u_m

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_k}{\partial n} + f_k u_k &= 0, \quad P_n \in S_{nk}; \\ \frac{\partial u_m}{\partial n} + f_m u_m &= 0, \quad P_n \in S_{nm}. \end{aligned} \quad (3,2)$$

4. Теорема расщепления. Описываемый линейным параболическим дифференциальным уравнением (1,1) процесс $u(x_1, \dots, x_n, t)$ в области M пространства n измерений расщепляется на независимые ортогональные процессы (1,4) k и m измерений, описываемые однородными уравнениями того же типа, если: а) область V неограничена или представляет пересечение гиперцилиндрических областей k и m измерений, на поверхностях которых заданы линейные однородные условия (3,1), (3,2); б) оператор A_n в уравнении (1,1) распадается на сумму независимых операторов (2,1); в) процесс задан мгновенным источником, интенсивность ω которого выражается произведением (2,2) ортогональных составляющих.

5. Длительные источники. Пусть интенсивность $\omega(P_n, t)$ длительно действующего источника выражается произведением сомножителей

$$\omega(P_n, t) = \omega_k(P_k, t) \cdot \omega_m(P_m, t), \quad P_n \in V, \quad -\infty < t < +\infty, \quad (5,1)$$

зависящих от координат соответствующей группы и от времени. Представим интенсивность длительного источника

$$\omega(P_n, t) = \int_{-\infty}^t \omega_k(P_k, t') \omega_m(P_m, t') \delta(t - t') dt'$$

совокупностью мгновенных источников с расщепляющейся интенсивностью. Суммируя заданные мгновенными источниками расщепляющиеся процессы (1,4), получим выражение процесса, заданного длительно действующим источником (5,1)

$$u(P_n, t) = \int_{-\infty}^t u_k(P_k, t-t') u_m(P_m, t-t') dt'. \quad (5.2)$$

Применяя символы обратных операторов, интеграл расщепляющихся источников можно записать

$$u(P_n, t) = \int_{-\infty}^t \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_k \right)^{-1} w_k(P_k, t') \delta(t-t') \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} - A_m \right)^{-1} w_m(P_m, t') \delta(t-t') dt'. \quad (5.3)$$

Произвольную непрерывную зависимость интенсивности $w(P_n, t)$ источника от координат и от времени можно, в соответствии с теоремой Вейерштрасса, с любой степенью точности равномерно приблизить вырожденной зависимостью, т. е. конечной суммой ряда расщепляющихся членов

$$w(P_n, t) = \sum_{i=0}^r w_{ki}(P_k, t) w_{mi}(P_m, t), \quad r < \infty. \quad (5.4)$$

Тогда, суммируя процессы (5,2), вызванные отдельными членами аппроксимирующего ряда (5,4), получим приближенное выражение процесса, заданного длительно действующим источником:

$$u(P_n, t) = \sum_{i=0}^r \int u_k(P_k, t-t') u_m(P_m, t-t') dt'. \quad (5.5)$$

При неограниченно длительно действии источников, $t \rightarrow \infty$, с интенсивностью $w(P_n)$, не изменяющейся со временем, процесс стремится, как известно, к стационарному состоянию, описываемому уравнением Пуассона $A_n u(P_n) + w(P_n) = 0$. Решение этого уравнения эллиптического типа также может быть представлено интегралом (5,3) расщепленных источников или рядом (5,5) таких интегралов, полагая в них $t \rightarrow \infty$.

6. Пути применения. Теорема расщепления позволяет строить выражения пространственных процессов выравнивания — неустановившейся теплопроводности, диффузии, фильтрации, размножения нейтронов и др., описываемых линейными параболическими уравнениями при действии распределенных источников (в однородном или ортотропном неограниченном пространстве или в телах, являющихся пересечениями более простых геометрических образов), исходя из известных выражений для составляющих линейных или плоских процессов.

Расщепление процесса в частном случае выравнивания начального равномерного распределения температуры в прямоугольном параллелепипеде и круглом цилиндре конечной высоты при линейном теплообмене на граничных поверхностях показал С. Гольдштейн⁽²⁾. В современной литературе по теплопроводности температуру цилиндров и параллелепипедов в процессе поверхностного теплообмена представляют иногда произведением температур составляющих одномерных процессов^(4,5). Ряд инженерных задач теплопроводности в телах простейшего очертания, связанных с местным воздействием источников теплоты, например с нагревом металла дугой или пламенем при сварке или местной термической обработке, а также с нагревом при обработке резанием и при местном трении, эффективно решается посредством теоремы расщепления.

7. П р и м е р. Неограниченный цилиндр радиуса $r = 1$ нагревается, начиная с момента $t = 0$, кольцевым источником постоянной мощности q , равномерно распределенным по окружности на поверхности цилиндра и перемещающимся с постоянной скоростью v по его боковой поверхности в направлении оси z . На поверхности цилиндра происходит теплообмен со средой нулевой температуры с коэффициентом α . Начальная температура цилиндра равна нулю.

Температура $u(r, z, t)$, $0 \leq r \leq 1$, $-\infty < z < +\infty$, $0 \leq t < \infty$, осесимметричного процесса нагрева, отнесенная к подвижным цилиндрическим координатам с началом в плоскости источника, описывается дифференциальным уравнением теплопроводности.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{1}{2\pi} \delta(r-1) \delta(z)$$

при краевых условиях

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \alpha u = 0 \text{ при } r = 1; \quad \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \text{ при } z = \pm \infty; \quad u = 0 \text{ при } t = 0.$$

Условия теоремы расщепления здесь соблюдены. Процесс в неограниченном цилиндре расщепляется на независимые составляющие:

1) плоско-радиальный процесс нагрева неограниченного цилиндра поверхностным источником $\delta(r-1) \delta(t-t')$, равномерно распределенным по поверхности цилиндра ((¹), стр. 207):

$$u_{1,2}(r, t) = 2 \sum_{\mu} \exp[-\mu^2(t-t')] \frac{\mu^2}{(\mu^2 + \alpha^2)} \frac{J_0(\mu r)}{J_0(\mu)};$$

здесь μ — корни уравнения $\mu J_1(\mu) + \alpha J_0(\mu) = 0$;

2) линейный процесс нагрева неограниченного тела плоским источником $\delta(z) \delta(t-t')$, отнесенный к подвижным координатам ((³), (7,6) и (5,13)):

$$u_3(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi(t-t')}} \exp\left[-\frac{vz}{2} - \frac{v^2}{4}(t-t') - \frac{z^2}{4(t-t')}\right].$$

Температура процесса выразится интегралом (5,2) расщепленных источников. Изменяя последовательность суммирования и интегрирования и заменяя $t-t' = t''$, получим

$$u(r, z, t) = \sum_{\mu} \frac{\mu^2}{(\mu^2 + \alpha^2)} \frac{J_0(\mu r)}{J_0(\mu)} \int_0^t \frac{dt''}{\sqrt{\pi t''}} \cdot \exp\left[-\frac{vz}{2} - \left(\mu^2 + \frac{v^2}{4}\right)t'' - \frac{z^2}{4t''}\right]. \quad (7,1)$$

В квазистационарном состоянии процесса $t \rightarrow \infty$ интеграл выразится:

$$(\mu^2 + 1/4 v^2)^{-1/2} \exp(-1/2 vz - \sqrt{\mu^2 + 1/4 v^2} |z|).$$

Соотношение (7,11) представляет, например, температурное поле вне области, занятой источником, при течении длинного вала при дуговой наплавке по пологой винтовой линии на поверхность круглого вала.

Поступило
19 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Х. С. Карслоу, Теория теплопроводности, М.—Л., 1947. ² S. Goldstein, Zs. f. angew. Math. u. Mech., 12, 234 (1932). ³ Н. Н. Рыкалин, Тепловые основы сварки, ч. 1, М.—Л., 1947. ⁴ Б. М. Будаков, А. А. Самарский, А. Н. Тихонов, Сборн. задач по математической физике, М., 1956. ⁵ P. J. Schneider, Conduction Heat Transfer, Cambridge, Mass. USA, 1955.

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О СТРОЕНИИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 3 XII 1958)

До недавнего времени аморфные полимеры рассматривались как совокупности макромолекул, каждая из которых характеризуется тем же набором конфигураций, что и в свободном состоянии в растворе. Иными словами, аморфные полимеры трактовались как сжатые газы, а не как квазикристаллы. Несостоятельность такого подхода, давно оставленного в стороне обычных жидкостей ⁽¹⁾, обнаруживается, в частности, при построении теории высокоэластичности каучуков. Еще в 1946 г. Джи ⁽²⁾ указал, что расхождение сеточной теории упругости каучука с опытом должно объясняться корреляцией конфигураций цепных молекул в блоке. Недавно В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский ⁽³⁾ сформулировали новые представления о строении аморфных полимеров. Согласно ⁽³⁾ аморфные полимеры имеют упорядоченное, пачечное строение, определяемое цепочечной структурой макромолекул. В. А. Каргин подтвердил эти представления прямыми электронномикроскопическими измерениями ⁽⁴⁾.

Представляется плодотворным рассмотрение аморфного полимера на основе физической аналогии с ферромагнетиками. Последние характеризуются следующими важнейшими свойствами. Они обладают большой восприимчивостью, сильно зависящей от напряженности поля и температуры, обладают спонтанной намагниченностью. Намагниченье ферромагнетика сводится к уничтожению вторичных причин, препятствующих спонтанной намагниченности образца как целого. Ферромагнетикам свойственен магнето-калорический эффект — нагревание при адиабатическом намагничивании. Ферромагнетик обладает доменной структурой, существование которой определяется наличием двух родов сил: немагнитных обменных сил, задающих величину спонтанной намагниченности домена, и магнитных сил, определяющих само существование, форму и размеры домена и направление его намагниченности ⁽⁵⁾.

Этим свойствам ферромагнетиков аналогичны соответствующие свойства полимеров. Полимеры характеризуются большой податливостью (малым модулем упругости), сильно зависящей от деформации и температуры, обладают спонтанной упорядоченностью. По-видимому, растяжение полимера сводится к уничтожению вторичных причин, препятствующих спонтанной упорядоченности образца как целого. Полимерам свойствен эффект нагревания при адиабатическом растяжении. Полимер обладает доменной, т. е. пачечной, структурой, существование которой определяется наличием двух родов сил: сил межмолекулярного взаимодействия, создающих спонтанную упорядоченность домена (пачки), и внутримолекулярных сил, определяющих термодинамическую и кинетическую гибкость цепей и, тем самым, само существование, форму и размеры домена (пачки). Наконец, и в ферромагнетиках и в полимерах ярко выражены неравновесные, гистерезисные явления.

Указанная аналогия является, конечно, ограниченной, и ее физическое содержание сводится к наличию определенного сходства в статистике и кинетике поведения электронных спинов в случае ферромагнетиков и сегментов цепей в случае полимера. Однако эта аналогия в настоящее время более плодотворна, чем обычная аналогия в поведении каучука и идеального газа (⁶). Статистическая теория растяжения поворотно-изомерной макромолекулярной цепи (⁷), получившая недавно прямое экспериментальное подтверждение ([⁸], [⁹]), была еще в 1953 г. построена на основе одномерной модели Изинга в теории ферромагнетизма (¹⁰). Из приведенных соображений вытекают интересные следствия. Можно думать, что образование пачечной структуры аморфного полимера является фазовым переходом второго рода, подобно переходу из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Недавно Гиббс и Ди Марцио (¹¹) показали с помощью решеточной модели, что совокупность длинных цепочечных молекул, взаимодействующих друг с другом и обладающих гибкостью, зависящей от температуры, претерпевает фазовый переход второго рода. Гиббс и Ди Марцио высказывают гипотезу о тождественности этого перехода и стеклования. Этой гипотезе противоречит ряд фактов. Низкомолекулярные вещества со слабым межмолекулярным взаимодействием и лишенные гибкости ведут себя при стекловании так же, как полимеры. Экспериментально не удается обнаружить равновесного стеклования полимеров. Существование четвертого агрегатного состояния вещества, имеющего ту же симметрию, что и жидкость, и возникающего в результате перехода второго рода из жидкого состояния, противоречит термодинамике. Работы (¹¹) встречают и некоторые формальные возражения. В то же время возможно, что Гиббс и Ди Марцио в своих расчетах столкнулись с истинным фазовым переходом второго рода, отвечающим, однако, не стеклованию, а образованию пачек. Этот интересный вопрос требует детального теоретического и экспериментального исследования.

Второе следствие доменной (пачечной) структуры полимера состоит в особенностях высокоэластической деформации. Общепринятая в настоящее время сеточная теория упругости каучука (¹²) является «газовой», она учитывает межмолекулярного взаимодействия и реального строения аморфного каучука как конденсированной системы. Можно думать, что будущая теория высокоэластичности будет основываться на рассмотрении поведения пачек при растяжении, подобно тому как теория технического намагничивания основывается на рассмотрении поведения доменов. Учет наличия пачек, исходящий из самых простых предположений, позволяет объяснить расхождения между сеточной теорией и опытом. Ниже приводится соответствующий расчет, имеющий, конечно, только иллюстративное значение.

Предположим, что образец каучука содержит n_1 пачек и n_2 цепей. Каждая пачка объединяет m цепей. Цепь, входящая в пачку, содержит в среднем z_1 сегментов, свободная цепь z_2 сегментов.

Имеем

$$n_1 m z_1 + n_2 z_2 = N, \quad (1)$$

где N — общее число сегментов в образце — величина постоянная.

Предполагаем, что число пачек относительно мало, таким образом, что

$$n_1 m z_1 \ll n_2 z_2. \quad (2)$$

При растяжении образца пачки растут в продольном направлении за счет примыкающих к ним цепей. Предположим, что этот рост линейно зависит от деформации

$$n_1 m z_1 - n_2 z_2 = a + b(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3), \quad (3)$$

где $a < 0$ и $b > 0$ — постоянные; λ_1 , λ_2 , λ_3 — относительные удлинения в трех взаимно-перпендикулярных направлениях. Для несжимаемого кау-

лука $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_1^{-1/2}$. При сделанных предположениях величины n_1 , m , z_2 считаются постоянными. Это может быть справедливо лишь для не очень больших растяжений.

Считаем, что пачка из m цепей обладает гибкостью, как и отдельная цепь. Наличие изгибов у пачек доказано прямыми опытами В. А. Каргина и сотр. (13). Следовательно, пачка ведет себя как одна цепь. Считая цепи подчиняющимися гауссовой статистике, получаем, согласно сеточной теории, выражение свободной энергии образца

$$F = \frac{kT}{2} (n_1 + n_2) \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) - n_1 m z_1 \varphi, \quad (4)$$

где $\varphi > 0$ — разность свободных энергий сегмента в свободной цепи и в пачке. Находим z_1 и n_2 из (1) и (3) и подставляем в (4):

$$F = \frac{1}{2} \left[A - B \left(\lambda + \frac{2}{\lambda^{1/2}} \right) \right] \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) - C \left(\lambda + \frac{2}{\lambda^{1/2}} \right) - D, \quad (5)$$

где

$$A = kT \left(\frac{N + |a| + 2n_1 z_2}{2z_2} \right), \quad B = kT \frac{b^2}{2z_2}$$

$$C = \varphi \frac{b}{2}, \quad D = \varphi \frac{N - |a|}{2}.$$

В силу сделанных предположений $A \gg B$, $C \gg B$. Пренебрегая членом с B , получаем выражение упругой силы

$$f = \frac{\partial F}{\partial \lambda} = A \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) - C \left(1 - \frac{1}{\lambda^{3/2}} \right). \quad (6)$$

Такая функция с двумя параметрами описывает экспериментальные данные Трелоара (14) значительно лучше, чем функция $4 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$, использованная в его работе. На рис. 1 показано совпадение кривой (6) при $A = 4$ и $C = 2$ с экспериментальной.

Приведенный расчет лишь частично учитывает пачечную структуру. В действительности конфигурационная статистика гибких пачек может быть не гауссовой.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
27 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
² G. Gee, Trans. Farad. Soc., 42, 585 (1946). ³ В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. журн., 19, 131 (1957). ⁴ В. А. Каргин, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 22, 50 (1957). ⁵ С. В. Вонсовский, С. Шур, Ферромагнетизм, 1948. ⁶ Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Т, 1953. ⁷ М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН, 91, 1313 (1953); ТФ, 25, 649, 662 (1953). ⁸ М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ (печати). ⁹ P. Flory, C. Hovee, A. Ciferri, J. Polymer. Sci. (в печати). G. Newell, W. Montroll, Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953). ¹¹ J. Gibbs, DiMarzio, J. Chem. Phys., 28, 373, 807 (1958). ¹² H. James, E. Guth, Chem. Phys., 11, 455 (1943); J. Polymer Sci., 4, 153 (1949). ¹³ В. А. Каргин, Ф. Бакеев, Х. Вергин, ДАН, 122, 97 (1958). ¹⁴ L. Treloar, Trans. Farad. Soc., 40, 59 (1944).

Л. В. КИРЕНСКИЙ и В. В. ВЕТЕР

ИЗМЕРЕНИЕ ШИРИНЫ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ МЕЖДУ ДОМЕНАМИ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 29 XII 1958)

В работе магнетооптическим эффектом Керра определялась ширина граничного слоя для 180-градусных соседств на монокристаллах кремнистого железа с 3%Si.

По современным теоретическим представлениям, изменение намагниченности в граничном слое между доменами происходит постепенно на ширине порядка 10^{-5} см ⁽¹⁻³⁾. Причина такого постепенного изменения состоит в том, что при заданном полном изменении направления намагниченности увеличение обменной энергии будет меньше, если изменение этого направления распределено по многим спинам, чем если оно происходит резким скачком. Теория граничного слоя требует, чтобы составляющая намагниченности, перпендикулярная к границе, изменялась непрерывно, ибо только в этом случае во всей толще граничного слоя не появляются свободных магнитных полюсов. Вследствие этого для 180-градусных соседств изменение направления спинов внутри границы осуществляется в ее плоскости. В тех местах ферромагнетика, где граничный слой выходит на поверхность кристалла, возникает слагающая намагниченности, нормальная к поверхности кристалла. Поскольку эта слагающая вдоль ширины границы изменяется от $I_z = 0$ до $I_z = I_s$ и вновь до $I_z = 0$, то имеет смысл говорить о некоторой средней намагниченности граничного слоя нормально к поверхности образца. Как показал Г. С. Кринчик ⁽⁴⁾, выход магнитных полюсов нормально к поверхности образца вдоль граничного слоя дает возможность для исследования его структуры и ширины применить полярный магнетооптический эффект Керра ⁽⁵⁾.

Известно, что при отражении плоско поляризованного света от образца намагниченного нормально поверхности, происходит изменение светового потока, проходящего через анализатор, вследствие вращения плоскости поляризации. При этом угол вращения пропорционален намагниченности образца

$$\alpha = kI,$$

где k — постоянная Керра. Для участка образца, занятого граничным слоем,

$$\alpha = k\bar{I}_z,$$

где \bar{I}_z — средняя нормальная составляющая намагниченности граничного слоя. Если \bar{I}_z известна, то ширина граничного слоя может быть определена по величине изменения светового потока, отраженного от граничного слоя.

Формула для определения ширины граничного слоя выводится при условии, что $\theta = \frac{\pi}{8} x$, где θ — угол между вектором I_s в точке $x =$

и направлением I_S^{\parallel} в любой точке граничного слоя (см. рис. 1), а δ — ширина граничного слоя. Так как изменение светового потока при отражении от граничного слоя

$$\Delta\Phi = \Phi_0 \sin^2(\alpha' + \alpha) - \Phi_0 \sin^2 \alpha',$$

где α' — начальный угол между анализатором и поляризатором, то

$$\Delta\Phi = (k^2 \bar{I}_z^2 + 2\alpha' k \bar{I}_z).$$

Как видно из рис. 1,

$$I_z = I_S \sin \frac{\pi}{\delta} x;$$

поэтому

$$d\Phi \sim l \left[k^2 I_S^2 \sin^2 \frac{\pi}{\delta} x dx + 2\alpha' k I_S \sin \frac{\pi}{\delta} x dx \right],$$

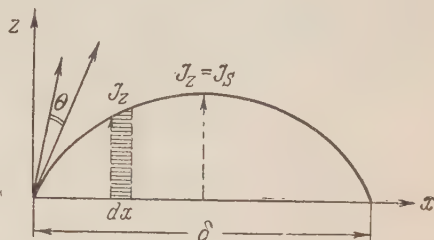


Рис. 1

$$\Delta\Phi \sim l \left[k^2 I_S^2 \int_0^{\delta} \sin^2 \frac{\pi}{\delta} x dx + 2\alpha' k I_S \int_0^{\delta} \sin \frac{\pi}{\delta} x dx \right],$$

$$\Delta\Phi = AlkI_S \left[\frac{kI_S}{2} + \frac{4\alpha'}{\pi} \right] \delta.$$

Изменение светового потока от участка образца, намагниченного нормально к поверхности до величины I_S , можно записать в виде

$$\Delta\Phi' = ASkI_S [kI_S + 2\alpha'],$$

где S — площадь рассматриваемого участка.

Из выражений для $\Delta\Phi$ и $\Delta\Phi'$ можно определить ширину границы

$$\delta = \frac{2\pi\Delta\Phi S [kI_S + 2\alpha']}{\Delta\Phi' l [\pi kI_S + 8\alpha']}.$$

Величины $\Delta\Phi$, $\Delta\Phi'$ и S определяются экспериментально. Постоянная Керра k берется из таблиц по данным Дю-Буа (7).

Экспериментальная установка. В работе использованы:

1. Микроскоп МБИ-6 с поляроидами и специальной раздвижной щелью, которая помещалась в плоскости полевой диафрагмы.

2. Фотоэлектронный умножитель ФЭУ-18, экранированный от внешних магнитных полей специальным экраном и являющийся составной частью интегрально-баланс-

ной схемы, состоящей из конденсатора известности емкости, сопротивлений и компенсирующей системы (6).

3. Импульсный синхроскоп СИ-1, который являлся основной измерительной частью схемы. Оптическая часть схемы представлена на рис. 2. Наличие раздвижной щели (измененная конструкция полевой диафрагмы микроскопа) давало возможность выделить на образце участок, необходимый для исследования. Анализатор был снабжен дополнительным меха-



Рис. 2. S — источник света, P — поляризатор; A — анализатор; a — щель, расположенная в плоскости полевой диафрагмы; b — линза объектива; e — исследуемый образец, — электромагнит; δ — щель фокальной плоскости окуляра; c — окуляр

низмом, с помощью которого можно измерить угол вращения плоскости поляризации с точностью до $0,6'$. Стабильность источника света в микроскопе достигалась питанием лампы от аккумуляторов. Использовался монохроматический свет с длиной волны $\lambda 6,1 \cdot 10^{-5}$ см.

Интегрально-балансовая схема представлена на рис. 3. Питание фотоумножителя и фотоэлемента осуществлялось сухими батареями. Моторчик M , дающий 60 об/мин, служил для включения ртутного контакта. Заряд накапливался на пластинах конденсатора в течение 1 сек., и в момент включения контакта конденсатор разряжался. Кривая разрядки конденсатора наблюдалась на экране синхроскопа визуально. Амплитудное значение кривой разрядки пропорционально величине зарядного фототока, соответственно которому синхроскоп градуировался.

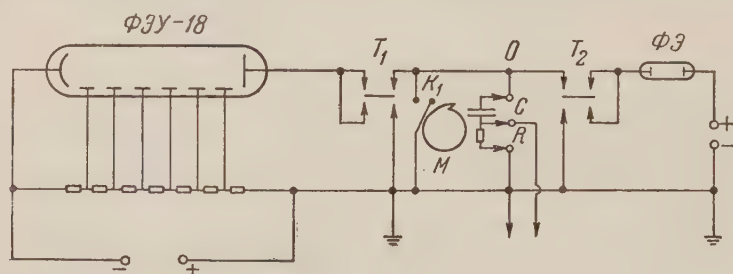


Рис. 3

Проведение эксперимента. Образцы вырезались в виде пластинок длиной 40—50 мм из монокристаллов кремнистого железа, затем тщательно шлифовались, полировались и отжигались в вакууме при 1000° в течение 3 час. Предварительно доменная структура наблюдалась методом порошковых фигур.

Определение $\Delta\Phi$ проводилось следующим образом. На образце выделялся участок, середину которого занимал граничный слой. При включении магнитного поля вдоль поверхности образца последний намагничивался до насыщения и граничный слой убирался из поля зрения. Световой поток, отраженный от данного участка, падал на катод фотоумножителя. Конденсатор, включенный в анодную цепь фотоумножителя, заряжался фототоком и встречным током компенсационного фотоэлемента. Ток фотоэлемента подбирался таким, чтобы разность потенциалов на пластинах конденсатора оказалась равной нулю. Затем магнитное поле выключалось, и граничный слой возвращался в поле зрения щели. Часть светового потока, отраженного от граничного слоя, испытывала вращение плоскости поляризации, вследствие чего компенсация системы нарушалась и на пластинах конденсатора возникла определенная разность потенциалов. Так как синхроскоп проградуирован на величину фототока, то в конечном итоге измерялась не величина $\Delta\Phi$, а Δi .

Определение $\Delta\Phi'$ проводилось без применения интегрально-балансной схемы и синхроскопа, так как изменение светового потока при отражении от участка площади, значительно большей, чем площадь границы, легко замерить непосредственно гальванометром. Световой поток, отраженный от участка площади S (не содержащего граничный слой), падал на фотокатод ФЭУ-18. Величина фототока измерялась гальванометром. Отклонение стрелки гальванометра, включенного в анодную цепь фотоэлектронного умножителя, компенсировалось встречным током от дополнительного источника питания. Затем анализатор поворачивался на угол $\alpha = 30'$, который, по данным Дю-Буа⁽⁷⁾, соответствует амагнитности насыщения $I_S = 1669$ гаусс (намагниченность насыщения исследуемого образца, измеренная магнитометрическим методом, оказалась равной 1650 ± 30 гаусс). Показание гальванометра давало величину фототока, соответствовавшего

изменению светового потока за счет вращения плоскости поляризации при отражении от образца, намагниченного до насыщения.

Непосредственное измерение $\Delta\Phi'$ намагничиванием образца нормально к поверхности до величины I_S затруднительно из-за сильного действия магнитного поля на фотоэлектронный умножитель.

Результаты измерений. Проведенные измерения позволяют утверждать, что ширина граничного слоя для 180-градусных соседств в монокристаллах кремнистого железа не является величиной стабильной. На первом образце, на котором границы между доменами проходили вдоль всего монокристалла, получено значение ширины граничного слоя $0,89 \mu$. На этом же образце удалось обнаружить полярность границ. На втором образце, на котором доменная структура не имела правильной формы слоев (большинство доменов имело форму клиньев), получено значение ширины граничного слоя $0,64 \mu$.

Институт физики
Академии наук СССР
Красноярск

Поступило
21 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Bloch, Zs. f. Phys., 74, 295 (1932). ² Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Low. Phys., 8, 157 (1935). ³ T. Oduchi, Progr. Theor. Phys., 9, № 1, 7 (1953). ⁴ Г. С. Криничник, Физ. метал. и металловед., 3, 549 (1950). ⁵ А. В. Соколов, Сп. физ. наук, 50, 161 (1953). ⁶ Л. А. Кубецкий, Вторично-электронные приборы, М., 1951. ⁷ W. Schötz, Handb. d. exp. Phys., 16, 1 (1936).

Академик АН УССР А. П. КОМАР, Н. В. ВОЛКЕНШТЕЙН и Г. В. ФЕДОРОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ЗНАКА ПОСТОЯННОЙ ХОЛЛА ПРИ УПОРЯДОЧЕНИИ АТОМОВ В СПЛАВЕ

При упорядочении атомов в сплавах, как правило, изменяются электрические, магнитные и гальваномагнитные свойства сплавов. Так например, в случае сплава AuCu_3 изменяется знак постоянной Холла ⁽¹⁾ и сильно увеличивается изменение электрического сопротивления в поперечном магнитном поле ⁽²⁾. Сплав Ni_3Mn аналогичен по своей кристаллографической структуре сплаву AuCu_3 . При упорядочении атомов в сплаве Ni_3Mn появляется спонтанная намагниченность I_s большая, чем у чистого Ni ⁽³⁾. Зависимость намагниченности I_s от степени дальнего порядка η обуславливает ряд особенностей магнитных ^(4, 5), электрических и гальваномагнитных свойств этого сплава ^(6, 7). Наличие зависимости электрических и гальваномагнитных свойств от I_s и от η отличает этот сплав как от чистых металлов-ферромагнетиков, так и от бинарных сплавов, аналогичных по структуре и составу.

Исследование э. д. с. Холла E_H сплава Ni_3Mn для случаев различной термической обработки в широком интервале температур вплоть до температуры жидкого гелия показало, что E_H сильно зависит от способа фиксации исследуемого состояния сплава. Даже в случае фиксации неупорядоченного состояния (закалки с высоких температур) сильно сказывается различная скорость закалки. При быстром охлаждении сплава с 800° до комнатной температуры сплав оказывается парамагнитным при этой температуре. Постоянная Холла для этого образца была положительна и равна $R_0 = +0,09 \cdot 10^{-12}$ в·см/а·гаусс.

Обычно для случаев ферромагнетиков E_H или v_H вычисляется по формуле

$$v_H = \frac{R_0 B i}{d} + \frac{R_s \cdot 4\pi I_s i}{d}, \quad (1)$$

где R_0 — обычная постоянная Холла, а R_s постоянная Холла, связанная со спонтанной намагниченностью I_s .

Оказывается, что обычная постоянная Холла R_s имеет необычный, не классический — положительный знак. Это согласуется с данными американских авторов ⁽⁷⁾. Так как быстро закаленный сплав Ni_3Mn имеет сравнительно низкую температуру Кюри, то э. д. с. Холла, связанная с наличием I_s , появляется только при низких температурах ⁽⁸⁾.

Кривые зависимости E_H от B для образца сплава Ni_3Mn с упорядоченным расположением ($\eta \cong 1$) атомов показаны на рис. 1 сплошными линиями. R_s для этого случая равно $-0,637 \cdot 10^{-12}$ в·см/а·гаусс. Аналогичные кривые для того же образца при степени дальнего порядка, меньшей 1, показаны пунктирными линиями на том же рис. 1. На всех кривых для этого случая обработки сплава заметно понижение E_H с увеличением B . При температурах жидкого азота и жидкого гелия E_H переходит через нуль

о-видимому, для частично упорядоченных состояний или смеси упорядоченной и не упорядоченной фаз E_H или v_H определяются формулой (1). Если учесть, что R_0 и R_s имеют разные знаки и разный порядок величины,

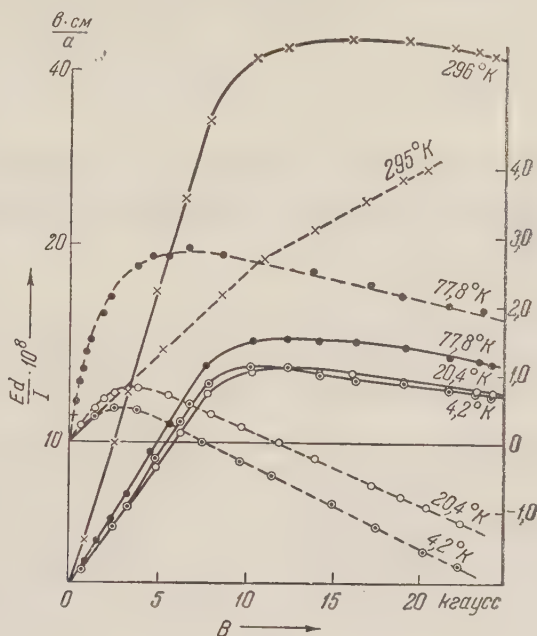


Рис. 1

также, если принять, согласно Смит⁽¹⁰⁾, что R_s определяется электрическим сопротивлением ρ , то качественно можно объяснить ход всех кривых, показанных на рис. 1.

Институт физики металлов
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1959

Физико-технический институт
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Комар, С. К. Сидоров, ЖЭТФ, **11**, 711 (1941). ² А. П. Комар, Сектора физ.-хим. анализа, **16**, 96 (1941). ³ А. П. Комар, Н. В. Волкенштейн, ЖЭТФ, **11**, 723 (1941). ⁴ N. Thompson, Proc. Phys. Soc., **52**, 217 (1940). ⁵ S. Kouvel, C. D. Gracham, I. I. Becker, J. Appl. Phys., **29**, 518 (1958). ⁶ А. Комар, И. Портнягин, ДАН, **60**, 569 (1948). ⁷ S. Foner, E. Allison, E. Pugh, Phys. Rev., **109**, 1129 (1958). ⁸ А. П. Комар, В. Волкенштейн, ДАН, **60**, 785 (1948). ⁹ Н. В. Волкенштейн, Э. Галошина, М. И. Турчинская, ЖЭТФ, **35**, 1312 (1953). ¹⁰ J. Smit, Physica, **21**, 877 (1955).

А. К. ЛАВРУХИНА, Л. Д. РЕВИНА и Э. Е. РАКОВСКИЙ

ФУНКЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ОСКОЛКОВ ДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 10 XII 1958)

Одной из важнейших характеристик процесса деления ядер, позволяющей подойти к его механизму, является функция возбуждения, т. е. зависимость поперечного сечения образования от энергии падающих частиц $\sigma = f(E)$.

Функции возбуждения полного сечения или отдельных продуктов деления при энергии бомбардирующих частиц до нескольких сот мегаэлектронвольт изучены в ряде работ (¹⁻⁸). Исследования проводились как радиохимическим, так и физическими методами и относятся к области наиболее тяжелых ядер конца периодической системы элементов (U, Th, Bi, Au). При этом обнаружены следующие характерные особенности поведения функций возбуждения. В пороговой области энергии бомбардирующих частиц наблюдается сильный рост полного сечения деления с энергией. В интервале $E \sim 100-450$ Мэв $\sigma_{\text{полн}}$ урана и тория почти постоянно, а висмута и золота увеличивается. Функции возбуждения отдельных продуктов деления урана и тория заряженными частицами с E до 380 Мэв показывают, что выходы нейтронно дефицитных изотопов увеличиваются, а изотопов с избытком нейтронов уменьшаются с энергией. При исследовании функций возбуждения продуктов деления висмута с $E_{\text{макс}} = 450$ Мэв обнаружено, что сечения образования нейтронно дефицитных изотопов растут с увеличением энергии бомбардирующих частиц быстрее, чем сечения изотопов с избытком нейтронов.

Относительно сечения деления ядер элементов середины периодической системы сведений мало. Опубликованы лишь некоторые данные о сечении деления тантала, рения и гольмия протонами с энергией 450 Мэв (⁹) и о сечении образования некоторых осколков деления серебра протонами с энергией 480 Мэв (¹⁰) и лантана протонами с энергией 660 Мэв (¹¹). Функции возбуждения для продуктов деления этих ядер не изучались.

В настоящей работе сделана попытка исследовать функции возбуждения осколков деления лантана P^{32} , Ni^{66} и Se^{73} в интервале энергий бомбардирующих протонов 140—660 Мэв.

Методика. Исследование проводилось на синхроциклотроне Обединенного института ядерных исследований. Лантан облучался в виде порошка окиси весом до 1 г, завернутого в алюминиевую фольгу, в течение 0,5—1 часа. Спектральный анализ не показал наличия примесей, которые могли бы послужить источником исследуемых активностей. После облучения окись лантана растворялась в концентрированной соляной кислоте и на изотопных носителях производилось выделение радиоизотопов никеля, селена и фосфора.

Выделение Se. Металлический Se осаждался восстановлением Se^{73} в концентрированном сернистом растворе. Осадок растворялся в HNO_3 , раствор упаривался досуха, остаток растворялся в 12 N HCl, снова проводилось осаждение селена. Этот цикл повторялся еще дважды. Затем осадок Se растворялся в азотной кислоте и производилась возгонка.

окиси селена; последняя растворялась в концентрированной HCl, из которой осаждался металлический Se.

Выделение Ni. После растворения мишени делался ряд сбросов сульфидов элементов, осаждаемых в кислой среде. После удаления H_2S производилось несколько осадений гидроокиси железа избытком аммиака, при которых Ni оставался в растворе, а затем сброс с окисью цинка. Для полной очистки никеля производилось его многократное переосаждение диэтилглиоксимом в лимоннокислом растворе в присутствии кобальта, марганца и цинка.

Выделение Р. Методика выделения описана в работе (12).

Результаты. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 и 2, где графически изображены функции возбуждения осколков деления лантана Se^{73} , Ni^{66} и P^{32} в интервале E падающих протонов 140—660 Мэв. Результаты являются средними из 2—4 параллельных опы-

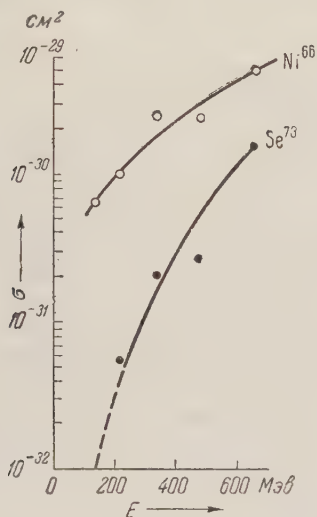


Рис. 1. Функции возбуждения Se^{73} и Ni^{66} при делении лантана протонами энергии 140—660 Мэв

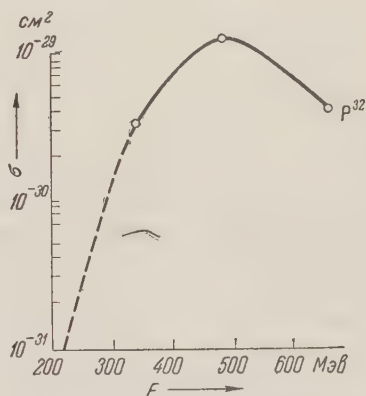


Рис. 2. Функция возбуждения P^{32} при делении лантана протонами энергии 140—660 Мэв

ов. Для Se^{73} при $E_p = 140$ Мэв и для P^{32} при $E_p = 220$ Мэв наблюдалась лишь незначительная активность (~ 5 имп/мин), что позволяет оценить пороги образования этих ядер (для Se^{73} $E_{\text{порог}} \sim 100$ Мэв; для P^{32} $E_{\text{порог}} \sim 200$ Мэв). Соответствующие кривые в этой области энергий проведены пунктиром.

Ядра, избранные нами для исследования, представляют интерес, поскольку два из них обладают избытком нейтронов (P^{32} и Ni^{66}), а ядро Se^{73} является нейтроном дефицитным. Кроме того, согласно данным работы (11), образование ядер P^{32} и Se^{73} происходит по механизму асимметричного деления, а Ni^{66} путем симметричного деления. Как видно из рисунков, в ходе кривых $\sigma = f(E_p)$ наблюдается общая закономерность: падение сечения образования осколков деления с уменьшением E_p .

Характерный резкий подъем кривых $\sigma = f(E_p)$ для P^{32} и Se^{73} при увеличении E_p свыше порога их образования говорит о значительном росте вероятности асимметричного деления ядер лантана в изученной области энергии. Подобная картина наблюдалась в работе (13), где сечение образования Fe^{59} — продукта асимметричного деления ядер висмута увеличилось более чем в два раза при росте E_p от 480 до 660 Мэв. Функция возбуждения Ni^{66} имеет несколько отличный характер. Сечение его образования изменяется в 10 раз при изменении E_p от 140 до 660 Мэв. Это свидетельствует о том, что вероятность симметричного деления ядер лантана в

меньшей степени зависит от энергии падающих протонов. Этим обстоятельством можно объяснить наблюдаемое в работе (¹⁴) постоянство сечения деления ядер серебра в интервале $E_p \sim 300-660$ Мэв.

Применяемый в этой работе метод толстослойных фотопластинок позволяет регистрировать продукты сильно асимметричного деления, с разующиеся с относительно малыми выходами.

Дальнейшее исследование функций возбуждения продуктов деления ядер элементов середины периодической системы представляет большой интерес для выяснения механизма деления.

Авторы выражают благодарность Л. П. Москалевой и М. И. Блохин за помощь в проведении данного исследования.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
5 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Jungerman, S. C. Wright, Phys. Rev., **74**, 150 (1948). ² J. Jungerman, Phys. Rev., **79**, 632 (1950). ³ H. Steiner, J. Jungerman, Phys. Rev., **101**, 807 (1956). ⁴ M. Lindner, R. N. Osborne, Phys. Rev., **94**, 13 (1954). ⁵ H. Hicks, P. Stevenson, R. S. Gilbert, W. H. Hutchins, Phys. Rev., **100**, 1284 (1955). ⁶ H. G. Hicks, R. S. Gilbert, Phys. Rev., **100**, 1286 (1955). ⁷ L. G. Lodra, N. Sugarman, Phys. Rev., **99**, 1470 (1955). ⁸ E. L. Kelly, C. Wiegand, Phys. Rev., **73**, 1135 (1948). ⁹ P. Kruger, N. Sugarman, Phys. Rev., **99**, 1459 (1955). ¹⁰ Б. В. Курчатов, В. Н. Мехедов, Н. И. Борисова, М. Я. Кузнецова, Л. Н. Курчатова, Л. В. Чистиков, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседание Отделения хим. наук, Изд. АН СССР, 1955, стр. 178. ¹¹ А. К. Лаврухина, Л. Д. Красавина, А. А. Поздняков, ДАН, **119**, № 1, 56 (1958). ¹² А. К. Лаврухина, Л. П. Москалева, Л. Д. Красавина, И. М. Гречищева, Атомная энергия, **10**, 285 (1957). ¹³ А. Н. Мушин, Б. К. Преображенский, И. А. Ютландов, М. А. Якимов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседание Отделения хим. наук, Изд. АН СССР, 1955, стр. 10. ¹⁴ В. П. Шаповалов, ЖЭТФ, **35**, в. 2 (8), 316 (1958).

Н. И. ФЕДОРОВА

СПЕКТРЫ НОЧНОГО НЕБА В ОБЛАСТИ 8200—11200 Å

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 14 X 1958)

В течение зимы 1956—57 г. на Бюраканской обсерватории ($\varphi = 40^{\circ}21'$, $\lambda = 44^{\circ}15'$) при помощи спектрографа СП-50 с электроннооптическим преобразователем были получены спектры ночного неба в области λ 8200—11200 Å. Дисперсия прибора была примерно 160 Å/мм, разрешающая сила 7 Å. Этого было достаточно для получения спектров ОН с *P*-ветвью, разрешенной на вращательную структуру.

Вся исследуемая область перекрывалась с помощью пяти серий спектров, вид которых изображен на рис. 1.

Для каждой серии спектров получено среднее распределение интенсивности в полосах ОН за несколько ночей. Относительная интенсивность полос ОН варьирует от ночи к ночи на 10—30%, поэтому среднее распределение интенсивности за несколько ночей получено с точностью до 10—15%, хотя ошибка отдельного измерения не больше 10%. Считая, что с такой точностью населенность уровней не меняется от ночи к ночи, была произведена привязка спектров, полученных в разное время. Так как среднее распределение интенсивности в перекрывающихся полосах совпадает в пределах ошибки измерения, то в результате привязки спектров ошибка в определении относительных интенсивностей полос ОН не сильно возрастет. В табл. 1 приведены относительные интенсивности полос ОН в единицах $Q_{(4-1)}$ с точностью до 20%. Интенсивность полосы (8—4) приведена с учетом поглощения водяным паром, которое определялось с помощью спектра Луны, снятого в ту же ночь.

Таблица 1

Абсолютные и относительные интенсивности полос ОН *

Полоса	λ в Å	Отн. инт. в ед. Q_{4-1}	Отн. инт. в ед. 5577 Å	Абс. инт. в R	Инт. по Рочу в R	Полоса	λ в Å	Отн. инт. в ед. Q_{4-1}	Отн. инт. в ед. 5577 Å	Абс. инт. в R	Инт. по Рочу в R
6—2)	8349	1,00	4,66	1700	820	(9—5)	10014	1,74	8,10	3700	5770
7—3)	8829	1,50	6,95	2800	1940	(4—1)	10290	3,63	17,30	8000	1690
8—4)	9383	1,65	7,70	3300	2970	(5—2)	10830	5,50	24,2	12000	4000
3—0)	9793	0,97	3,26	1400	440						

Абсолютные интенсивности полос ОН определялись с помощью зеленой линии, которая получалась во втором порядке на одной из серий наших спектров. Как известно из электрофотометрических измерений ^(1,2), интен-

* *Примечание при корректуре.* В моей заметке «Гидроксильное излучение по наблюдениям на Бюраканской обсерватории (Армения)», напечатанной в *Ann. de Geophys.*, 14, 365, 1958, ошибочно приведены слишком заниженные абсолютные интенсивности полос ОН, которые были оценены по одному спектру, случайно выбранному с очень большой интенсивностью 5577 ОI.

сивность зеленой линии сильно меняется в течение ночи и от ночи к ночи. В нашем случае интенсивность зеленой линии в течение пяти ночей менялась почти в 3 раза, причем эти изменения не коррелировали с интенсивностью полос ОН. Поэтому средние значения интенсивностей полос ОН в единицах 5577 Å получились с точностью до 50% (см. табл. 1). Полагая среднее значение интенсивности 5577 Å равной 250 R⁽³⁾, была оценена интенсивность полос ОН в реляях (см. табл. 1). В табл. 1 приведены также абсолютные интенсивности полос ОН по данным Роха⁽³⁾, которые получены им путем пересчета данных Роха, Петтита и Виллиамса⁽⁴⁾ для видимой области спектра по вероятностям переходов, вычисленным И. С. Шкловским⁽⁵⁾. Как

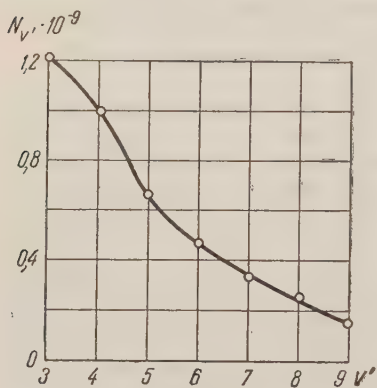


Рис. 2. Зависимость населенности от исходного колебательного уровня

видно из табл. 1, имеются существенные расхождения не только в абсолютных значениях интенсивностей, что можно было бы объяснить ошибкой в оценке интенсивности 5577 Å, но и в оценке относительных интенсивностей, которые у нас приведены с точностью до 20%.

Из абсолютных интенсивностей полос ОН определена населенность различных колебательных уровней, причем использованы вероятности переходов, вычисленные И. С. Шкловским^(5, 6). Как видно из рис. 2 населенность довольно плавно растет уменьшением V' и не наблюдается преимущественной населенности 9-го колебательного уровня, как это следует из вычислений Хипса и Герцберга⁽⁷⁾ и Роха⁽⁸⁾. В расчетах И. С. Шкловского^(5, 6) насе-

ленность 9-го колебательного уровня также не выпадает из общего хода кривой зависимости населенности от V' (верхнего колебательного уровня).

Из распределения интенсивности в тонкой вращательной структуре полос ОН, излучаемых ночным небом, была определена вращательная температура. Для этого использовались интенсивности вращательных линий сильной компоненты ${}^2\Pi_{3/2}$ разрешенных Р-ветвей.

Распределение интенсивности во вращательной структуре определяется выражением:

$$I_{em} = \text{const} \cdot i(J') e^{-F(J')/kT},$$

где I_{em} — интенсивность вращательных линий; T — вращательная температура; k — постоянная Больцмана; $i(J')$ — фактор интенсивности, $F(J')$ — вращательная энергия исходного уровня; J' — вращательное квантовое число верхнего состояния. Откладывая $\ln \frac{I_{em}}{i(J')}$ как функцию $J'(J' + 1)$ получаем прямую линию, из наклона которой можно определить температуру. Результаты измерения температуры приведены в табл. 2.

Как правило, для определения температуры на каждом спектре имелось по две полосы, принадлежащих одной и той же последовательности. В пределах ошибок измерения температура, определенная по этим полосам, одинакова. Среднее значение температуры, полученной за несколько ночей из последовательности $\Delta V = 4$ (по полосам (6—2) и (7—3)), равно $230 \pm \pm 17^\circ \text{ K}$, также не отличается от среднего значения температуры, полученной из последовательности $\Delta V = 3$ (по полосам (4—1) и (5—2)), равного $236 \pm 15^\circ \text{ K}$. Таким образом, в пределах ошибок измерения температура определенная по разным полосам, оказалась одинаковой. Это может являться указанием на то, что вращательная температура молекул ОН отображает температуру среды.

Значение температуры для одной ночи мы получали как среднее из измерений по двум полосам, при этом ошибка в определении температуры

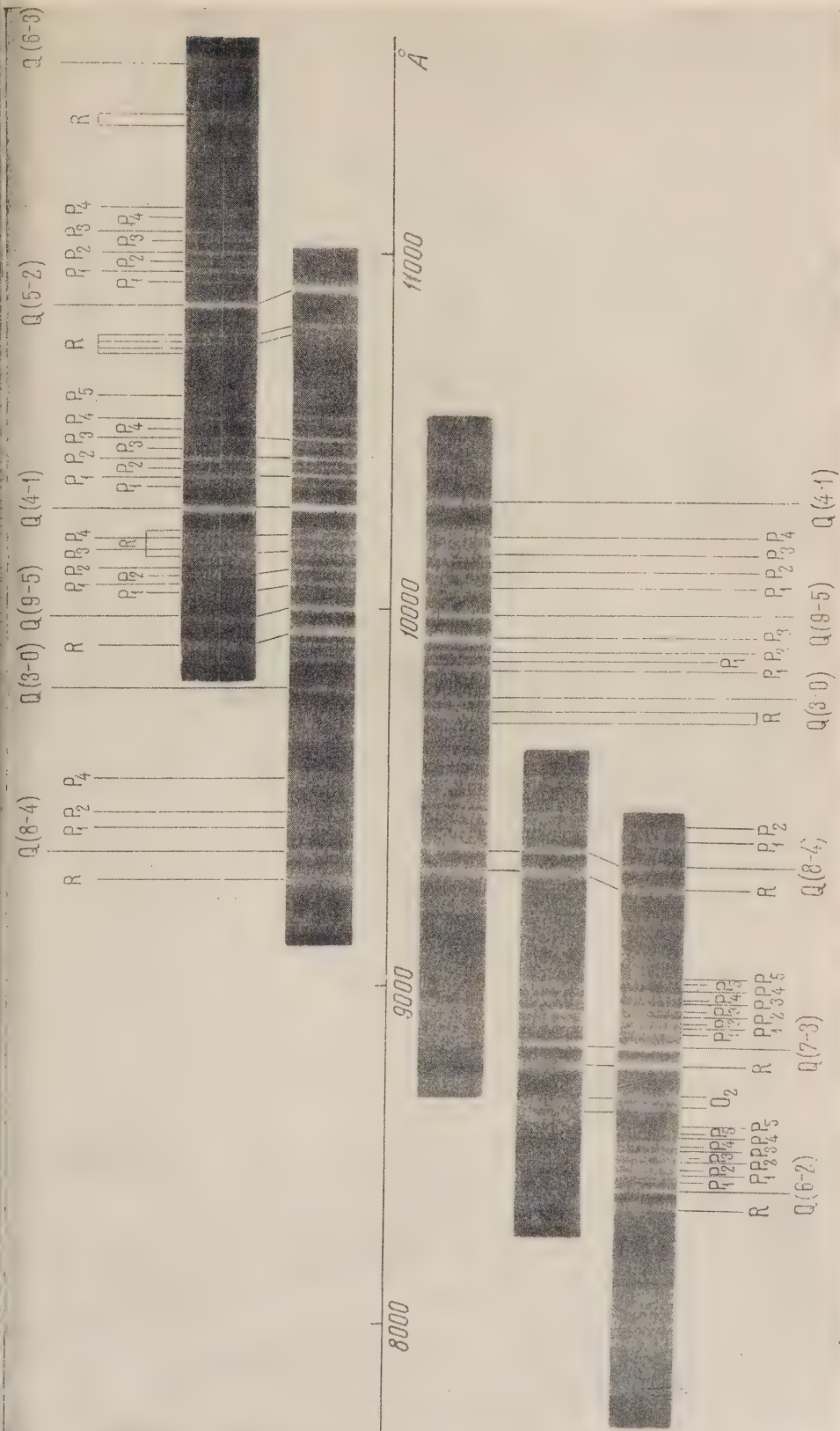
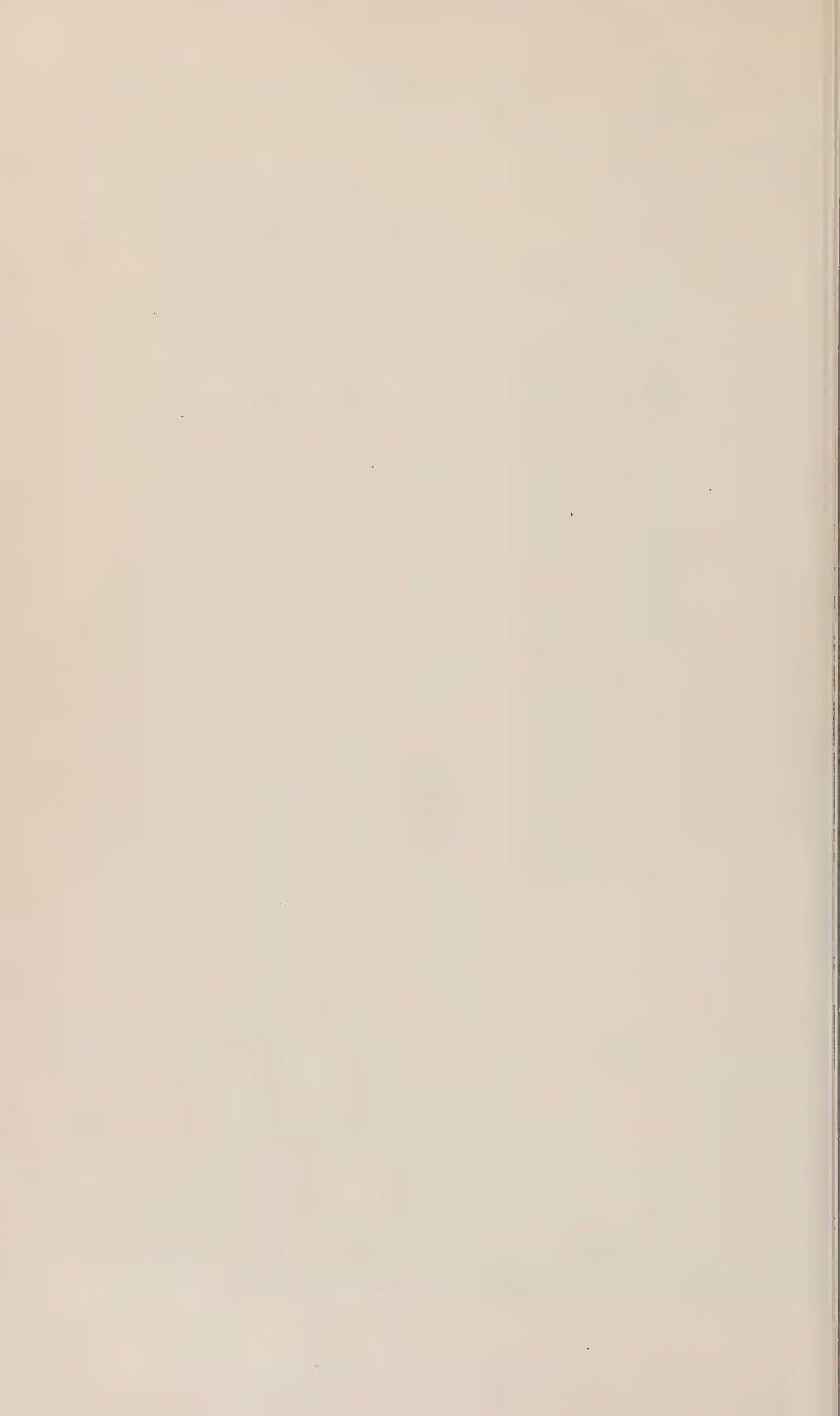


Рис. 1



Вращательная температура полос ОН в излучении ночного неба (в °K)

Полоса	10—11 XII 22—6 ч.	11—12 XII 20—6 ч.	12—13 XII 20—5 ч.	26—27 XII 19—4 ч.	1—2 I 23—4 ч.	2—3 I 20—3 ч.	19—20 I 20—4 ч.	20—21 I 22—5 ч.	26—27 I 20—6 ч.
(2)	246	234	215	255	257			208	
(3)	238	228	195	255	261	206	243		222
Средн.	240 ± 10	230 ± 7	240 ± 10	256 ± 5	259 ± 5	206 ± 10	243 ± 5	205 ± 10	222 ± 10

Средняя температура $230 \pm 17^\circ \text{K}$

Полоса	28—29 I 1—6 ч.	9—10 II 24—7 ч.	3—4 II 21—1 ч.	5—6 II 20—6 ч.	6—7 II 21—6 ч.	7—8 II 21—6 ч.	8—9 II 22—6 ч.
(4—1)	235	213	258	251	259	228	219
(5—2)			262	243	245	228	215
Средн.	235 ± 10	213 ± 5	260 ± 10	247 ± 10	252 ± 12	228 ± 10	217 ± 10

Средняя температура $236 \pm 15^\circ \text{K}$

ла порядка $\pm 10^\circ \text{K}$. Различие температур, определенных в разные ночи, значительно больше ошибок измерения: температура за исследуемый период менялась по нашим измерениям от 200 до 260°K , что не согласуется с постоянной температурой, указанной Мейнелом ($260 \pm 5^\circ \text{K}$) ⁽⁸⁾.

Среднее значение температуры $233 \pm 16^\circ \text{K}$, полученное нами на Бюкананской обсерватории, расположенной на широте $\varphi = 40^\circ 21'$, почти не отличается от значения температуры $240 \pm 20^\circ \text{K}$, полученной В. С. Прокудиной ⁽⁹⁾ на средней широте (Звенигородская станция, $\varphi = 55^\circ 42'$), но и значения сильно отличаются от температур, определенных на более высоких широтах. Ф. К. Шуйская ⁽¹⁰⁾ на станции в Рожино ($\varphi = 60^\circ 12'$) получила температуру $265 \pm 14^\circ \text{K}$ в направлении в зенит и $275 \pm 14^\circ \text{K}$ в направлении на северный горизонт. Ю. И. Гальперин ⁽⁹⁾ на станции в Лопарской ($\varphi = 68^\circ 38'$) получил температуру $290 \pm 29^\circ \text{K}$ в направлении в зенит и $360 \pm 33^\circ \text{K}$ в направлении на северный горизонт. Чемберлен и Оливер ⁽¹¹⁾ в северной Гренландии также получили высокую температуру $300—350^\circ \text{K}$. По нашему спектру северного ночного неба ⁽¹²⁾, полученному в Лопарской, температура оказалась равной $310 \pm 30^\circ \text{K}$. Таким образом, нам кажется, что существует широтный эффект, выраженный довольно определенно, как на это уже указывали Чемберлен и Оливер ⁽¹¹⁾.

В заключение приношу глубокую благодарность И. С. Шкловскому и И. Красовскому за помощь и руководство работой и Г. А. Гурзadian, лаборатории которого была выполнена эта работа.

Институт физики атмосферы
Академии наук СССР

Поступило
12 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. E. Roach, Ann. Geophys., **11**, 214 (1955). ² H. B. Pettit, E. Manning, Ann. Geophys., **11**, 4 (1955). ³ F. E. Roach, Manual for Photometric Observations of the Airglow the International Geophysical Year, 1956. ⁴ F. E. Roach, B. Pettit, D. R. Williams, J. Geophys. Res., **55**, 183 (1950). ⁵ I. S. Shklovsky, Mem. Soc. Roy. Sci. Liège, **18**, 420 (1956). ⁶ И. С. Шкловский, Изв. Крымск. астрофиз. обсерв., **7**, 34 (1951). ⁷ H. S. Herz zps, G. Herberg, Zs. f. Phys., **3**, 48 (1952). ⁸ A. B. Meinel, Ap. J., **112**, 120 (1950). ⁹ В. С. Прокудина, в. АН СССР, сер. геофиз., № 1 (1959). ¹⁰ Ф. К. Шуйская, Сборн. Спектральные, электрофотометрические и радиолокационные исследования полярных сияний и свечения ночного неба. Изд. АН СССР, 1958 (в печати). ¹¹ J. W. Chamberlain, J. O. Oliver, Phys. Rev., **90**, 1118 (1953). ¹² Н. И. Федорова, Астрон. журн., **248** (1957).

А. М. ЕЛИСТРАТОВ и П. Р. КАМАДЖИЕВ

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С МАЛОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА МЕДИ В ГЕРМАНИИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 9 VII 1958)

Известно, что физические свойства твердых тел во многих случаях сильно зависят от очень малых количеств примесей. Влияние ничтожных примесей особенно ярко проявляется в полупроводниковых материалах. Например, электрические свойства германия, кремния и др. существенно зависят от наличия примесей даже в количествах меньше десятитысячных доли атомного процента.

Исследования температурной зависимости растворимости различных элементов в Ge и Si показали возможность получения в ряде случаев пересыщенных твердых растворов этих элементов в Ge и Si. В настоящее время основным методом исследования процесса распада подобных пересыщенных твердых растворов является изучение изменения электрических свойств.

Наиболее сильным методом при изучении структурных изменений на начальных стадиях распада твердых растворов с большой концентрацией, например металлических сплавов, являются исследования аномального рассеяния рентгеновских лучей. В большинстве работ появление эффекта аномального рассеяния при распаде твердых растворов обычно связывают с рассеянием или от малых зародышей выделяющейся фазы ⁽²⁾ или от концентрированных неоднородностей в решетке твердых растворов на стадии выделения ⁽³⁾ (так называемые зоны Гинье — Престона). Поэтому существует убеждение, что рентгеновские методы непригодны для изучения распада пересыщенных твердых растворов с крайне малой концентрацией.

Однако при исследовании распада CuBe, AlZn, AgAl и других твердых растворов ⁽⁴⁾ было показано, что значительная часть эффектов аномального рассеяния (в том числе и эффекты двумерной дифракции) обусловлена рассеянием не от зародышей выделяющейся фазы или зон Гинье — Престона, а от нарушений в самой матрице, вызванных деформацией последней образующимися зародышами. Выделяющихся зародышей в случае малой растворимости некоторых элементов в Ge и Si при распаде пересыщенного твердого раствора будет настолько мало, что возможность обнаружения их рентгеновскими методами совершенно исключается. Но это не означает еще, что деформация матрицы этими зародышами будет тоже мала. Предельная максимальная растворимость Cu в Ge достигается при $\sim 870^\circ$ и равна $\sim 4 \cdot 10^{16}$ ат/см³, т. е. $7 \cdot 10^{-7}$ атомных долей ⁽⁵⁾ (рис. 1 ⁽⁶⁾); при температуре 500° — только $\sim 3 \cdot 10^{13}$ ат/см³. Можно считать вероятным, что конечным продуктом распада будет ближайшая равновесная фаза Cu₃Ge, удельный объем которой составляет всего 45% удельного объема германия *. Естествен-

* Удельный объем Cu₃Ge вычислен на основании имеющихся данных о структуре Cu₃Ge ⁽⁷⁾.

поэтому ожидать больших деформационных нарушений в матрице при распаде, а следовательно, и возможность обнаружения эффектов аномального рассеяния рентгеновских лучей.

Для проверки этих предположений нами было предпринято рентгеновское исследование распада пересыщенного твердого раствора Cu в Ge , предварительные результаты которого излагаются ниже. Области аномального рассеяния, вызванные нарушением в матрице, могут наблюдаться только в окрестности узлов обратной решетки матрицы. Поэтому мы ограничились исследованием только этих окрестностей.

В работе использовались образцы Ge , выпиленные из нескольких крупных монокристаллов как n -, так и p -типа проводимости, всего 26 образцов Ge с исходным удельным сопротивлением от 33 до 44 $\Omega \cdot \text{см}$ для n -типа и от 20 до 50 $\Omega \cdot \text{см}$ для p -типа. Образцы имели вид прямоугольных параллелепипедов различных размеров. Размеры образцов не превышали $14,0 \times 4,5 \times 1,5$ мм. Во многих случаях толщина уже легированных образцов составляла 0,2—0,3 мм.

Механическая обработка Ge (распиловка, шлифовка и т. д.) дает на рентгенограммах интенсивные дифракционные эффекты, обусловленные нарушениями структуры поверхностного слоя Ge . Деформированный слой Ge удалялся травлением H_2O_2 вплоть до полного исчезновения на рентгенограммах эффектов от деформации. Таким образом, смешение эффектов аномального рассеяния, вызванных распадом пересыщенного твердого раствора, с дифракционными эффектами, обусловленными обработкой, было исключено.

Получение пересыщенного твердого раствора Cu в Ge осуществлялось диффузией Cu в Ge при температуре максимальной растворимости. Образцы покрывались Cu электролитически из раствора сульфата меди или кусочки медной проволоки или фольги помещались на поверхности образца. При нагреве во всех случаях на поверхности образцов образовывались жидкая эвтектика $\text{Ge} + \text{Cu}_3\text{Ge}$ (т. пл. эвтектики 640°), из которой Cu и диффундировала в образцы. В случае электролитических покрытий после легирования и закалки вся поверхность образцов покрывалась затвердевшими каплями эвтектики $\text{Ge} + \text{Cu}_3\text{Ge}$, а в случае проволоки или фольги происходило образование корочка $\text{Ge} + \text{Cu}_3\text{Ge}$ только в том месте, где они опирались с образцом. Удаление эвтектики достигалось шлифовкой последующим травлением с рентгеновским контролем.

Как легирование, так и последующие изотермические отжиги выполнялись в запаянных кварцевых ампулах, эвакуированных до давления $\sim 0,01$ мм. В отдельных случаях для контроля легирования производилось при давлении $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ мм, а сами образцы помещались, кроме того, в графитовые трубочки. Легирование продолжалось от 2 до 9 час. при температурах от 870 до 900° , после чего образцы закаливались в течение ~ 1 —4 сек. быстрым погружением ампулки в холодную воду. При комнатной температуре закаленные легированные образцы имели удельное сопротивление 1 — $0,2 \Omega \cdot \text{см}$. Концентрации Cu , подсчитанные по измерениям константы поглощения при температуре жидкого азота, доходили до 2 — $3,2 \cdot 10^{16}$ ат/см³. Контрольные опыты показали, что распределение Cu в образцах было достаточной степени однородно. После закалки легированные образцы n -типа всегда превращались в p -тип.

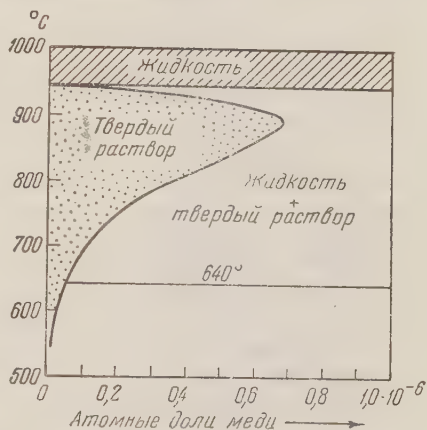


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости меди в германии ($^\circ$)

Изучался изотермический распад пересыщенного твердого раствора при температурах 550; 625 и 670°. Снимались рентгенограммы на смешанном излучении CuK с неподвижного кристалла, установленного в положение, близкое к брегговскому отражению для изучаемого узла обратной решетки Ge. После каждой обработки кристалл устанавливался в одном и том же положении и той же ориентировке. Полученная таким образом серия рентгенограмм давала возможность проследить появление и развитие эффектов аномального рассеяния. Для выяснения формы размеров областей аномального рассеяния применялась методика смены излучения⁽⁸⁾. Снимались серии рентгенограмм с неподвижного кристалла последовательно на излучениях FeK , CoK , NiK , CuK и ZnK . Параллельно, на тех же образцах измерялись и некоторые электрические величины, тоже подтверждающие наличие распада.

Исследовались окрестности узлов (111), (220), (311) обратной решетки Ge. Наблюдавшиеся изменения дифракционных картин в общих чертах сводятся к следующему: на рентгенограммах закаленных легированных образцов, кроме лауэ-пятен, наблюдаются лишь тепловые диффузные максимумы. Точно такие же диффузные максимумы наблюдаются и на рентгенограммах исходных (нелегированных) образцов. Для образцов с концентрацией Si, близкой к предельной, после 4—8 час. отжига при 550° 40—50 мин. при 625° и 15—20 мин. при 670° на фоне тепловых максимумов появляются значительно более интенсивные, достаточно резкие круглые или овальные экстра-пятна. Как правило, наблюдаются одно или два экстра-пятна (рис. 2, 3 и 4). Анализ серии рентгенограмм, полученных на смене излучений, безусловно доказывает, что эти экстра-пятна являются сечениями цилиндрических областей рассеяния в обратном пространстве проходящих через узлы обратной решетки кристалла германия.

В случае концентраций Si меньших, чем предельные, эффекты двумерной дифракции значительно менее интенсивны и появляются после более длительного отжига (например, при 550° после 16 час.). При дальнейшем отжиге первоначальные экстра-пятна расщепляются и появляется множество более слабых. При этом тепловые максимумы, как правило, сильно ослабевают и, по-видимому, несколько меняют свою форму. Экстра-пятна иногда сливаются, образуя дуги, похожие на участки дебаевских колец. Такие псевдодебаевские дуги сохраняются даже после 40-часовой обработки при 550°. При 670° расщепление экстра-пятен двумерной дифракции наступает очень быстро, иногда после 15—20 мин., а получающиеся дуги или полностью исчезают или очень ослабевают после 2—3 час. отжига.

На рентгенограммах, снятых с контрольных образцов Ge, нелегированных Si, при тех же обработках появления эффектов аномального рассеяния не наблюдалось. Однако в некоторых из этих образцов после очень длительных отжигов (60—100 час. при 550°) иногда появляются крайне слабые эффекты двумерной дифракции. Они, вероятно, обусловлены наличием в чистом германии примесей, дающих слабо пересыщенные твердые растворы, распадающиеся после длительного отжига. При обратном переносе на высокую температуру (880°) дуги из слабых экстра-пятен исчезают полностью, однако отдельные экстра-пятна сохраняются, если отжиг при низкой температуре был достаточно длительным. При более коротких низкотемпературных отжигах после переноса на температуру 880° все эффекты двумерной дифракции полностью исчезают; при последующем низкотемпературном отжиге они снова появляются, но уже после более длительного отжига. Такой процесс обращения можно повторять на одном и том же образце многократно, но время отжига, необходимое для появления экстра-пятен, все больше и больше увеличивается.

Этими опытами можно считать доказанным, что:

1. Появление эффектов двумерной дифракции и последующее их развитие при низкотемпературном отжиге обусловлены структурными измен

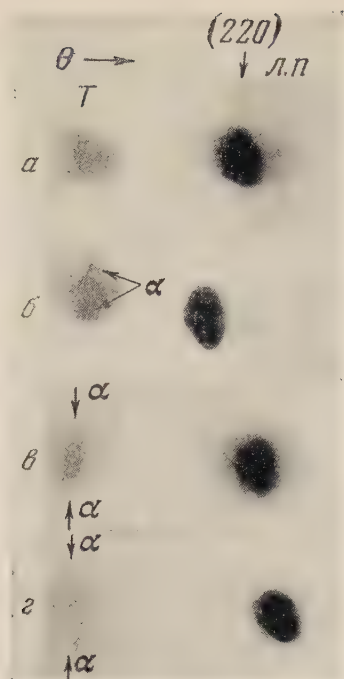


Рис. 2

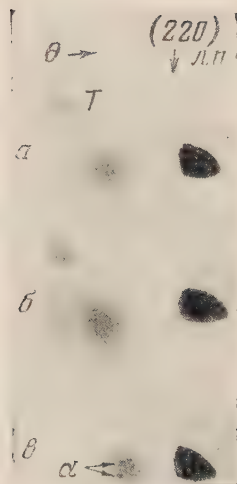


Рис. 3

Рис. 2. Появление и изменение эффектов аномального рассеяния в процессе изотермического распада пересыщенного твердого раствора Си в p -Ge в окрестности узла (220) при температуре 550° . а — после закалки с 890° ; б — после 8 час. отжига; в — после 16 час. отжига; г — после 36 час. отжига (из серии рентгенограмм на излучении СиK), T — тепловой максимум. α — экстра-пятна двумерной дифракции

Рис. 3. Появление эффектов аномального рассеяния в процессе изотермического распада пересыщенного твердого раствора Си в p -Ge в окрестности узла (220) при температуре 625° . а — после закалки с 890° ; б — после 15 мин. отжига; в — после 45 мин. отжига. T — тепловой максимум. α — экстра-пятна двумерной дифракции

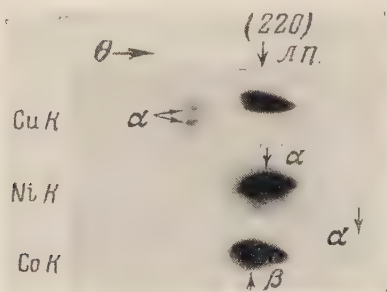


Рис. 4. Эффекты двумерной дифракции в окрестности узла (220) после 45 мин. отжига при 625° (из серии рентгенограмм на смене излучения)

ниями в кристалле пересыщенного твердого раствора Си в Ge в процессе распада.

2. Появление эффектов двумерной дифракции не может быть объяснено рассеянием от зон Гинье — Престона или зародышей выделяющейся фазы вследствие крайне малой концентрации Си в твердом растворе. Все наблюдаемые аномальные эффекты следует считать результатом рассеяния рентгеновских лучей от нарушений в самой матрице, вызванных деформацией последней образующимися зародышами выделяющейся фазы (вероятно, Si_3Ge).

3. Интерпретация эффектов двумерной дифракции как эффектов от ошибок в упаковке слоев кажется маловероятной вследствие относительно большой интенсивности и большой устойчивости этих эффектов при переносе на высокую температуру по сравнению с развивающейся блочной структурой.

4. Остается предположить, что наблюдающиеся экстра-пятна (эффекты двумерной дифракции) являются эффектами формы от пластинкоподобных разрывлений (субмикротрещин), возникающих в кристалле Ge на начальных стадиях распада твердого раствора. Области двумерной дифракции расположены вдоль узловых прямых обратной решетки Ge, параллельных некоторым направлениям типа $[111]$. Образующиеся в процессе распада субмикротрещины параллельны плоскостям (111) , т. е. возможным плоскостям скольжения в Ge. Разрывы сплошности (субмикротрещины) образуются вдоль одной или двух из четырех кристаллографически равнозначных плоскостей (111) . Детальное построение областей рассеяния еще не закончено, но из протяженности областей рассеяния можно оценить приблизительно размеры микротрещин ($l > 1000 \text{ \AA}$, $d \leq 100 \text{ \AA}$).

5. Образование дужек и расщепление эффектов двумерной дифракции на более поздних стадиях распада обусловлены образованием закономерно ориентированных блоков в кристалле Ge, внутри которых сохраняются субмикротрещины. Резкость экстра-пятен, даже после расщепления, указывает на крупные размеры блоков и большую протяженность микротрещин.

6. Несмотря на крайне малую концентрацию Си в Ge, структурные изменения, развивающиеся в матрице в процессе распада, настолько велики, что дают хорошо обнаруживаемые дифракционные эффекты на рентгенограммах.

7. Общий характер наблюдаемых структурных изменений при распаде пересыщенного твердого раствора Си в Ge (образование субмикротрещин, последующее развитие блочной структуры) совершенно аналогичен деформационным явлениям, развивающимся в процессе распада твердого раствора СиBe⁽⁴⁾, несмотря на большие различия в концентрациях.

Выражаем глубокую благодарность Р. А. Звинчуку за повседневную помощь в работе и полезные обсуждения.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. J. Morin, H. Reiss, J. Phys. Chem. Solids, **3**, 196 (1957); P. Penning, Philips Res. Rep., **13**, 17 (1958). ² A. H. Geisler, J. K. Hill, Acta Crystall., **238** (1948). ³ A. Guinier, J. Metals, **8**, 673 (1956). ⁴ А. М. Елистратов, ДАН, **101**, № 1, 69 (1955). ⁵ C. S. Fuller, J. D. Struthers, J. A. Ditzinger, K. B. Wolfstirn, Phys. Rev., **93**, 182 (1954). ⁶ J. A. Burton, Physica, **20**, 845 (1954). ⁷ K. Schubert, G. Brandauer, Zs. Metallkunde, **43**, 62 (1952). ⁸ А. М. Елистратов, ДАН, **69**, № 3, 337 (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 60 (1951).

Р. Н. РУБИНШТЕЙН и В. И. ФИСТУЛЬ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ «КЛИНА»

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 25 XII 1958)

1. Введение. При исследовании поверхностных свойств германия и кремния желательно в числе прочих методов иметь метод, позволяющий однозначно определять величину поверхностной проводимости σ_n . Считают,

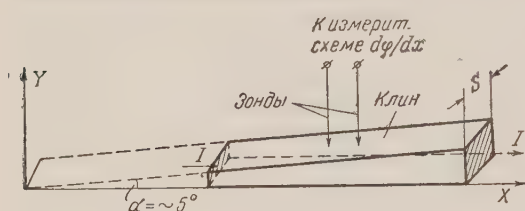


Рис. 1. Схема клиновидного образца

что поверхностная проводимость может вызывать некоторое (а иногда и весьма существенное) увеличение обратного тока в полупроводниковых диодах. Применяемые в каждом конкретном случае способы обработки поверхности германиевых (кремниевых) кристаллов должны вызывать изменение поверхностной

проводимости, однако в литературе нет сведений о прямых методах ее измерения. Измерение непосредственно величины σ_n возможно предлагаемым в этой статье методом, названным нами методом «клина».

2. Теория метода. В основе метода лежит обычный двухзондовый метод измерения удельного сопротивления полупроводниковых кристаллов (1). Образец для измерений должен быть выполнен в виде клина (рис. 1).

Обозначим полную поверхностную проводимость образца σ_n , а объемную σ_o . Тогда поверхностный ток I_n определится выражением

$$I_n = 2\sigma_n S \frac{d\phi}{dx} + 2\sigma_n x \frac{d\phi}{dx} \operatorname{tg} \alpha, \quad (1)$$

где $d\phi/dx$ — градиент потенциала в точке x .

Объемный ток I_o будет равен

$$I_o = \sigma_o S x \frac{d\phi}{dx} \operatorname{tg} \alpha. \quad (2)$$

Полный ток I представляет сумму токов, текущих в поверхностном слое и в объеме; суммируя (1) и (2), получаем

$$A = \frac{I}{\frac{d\phi}{dx} S} = 2\sigma_n + \left(\frac{2\sigma_n}{S} + \sigma_o \right) x \operatorname{tg} \alpha. \quad (3)$$

В левой части выражения (3) все величины измеряются на опыте. В координатах $A-x$ уравнение (3) представляет прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный

$$A|_{x=0} = 2\sigma_n. \quad (4)$$

Из угла наклона прямой (3) легко находится значение объемной проводимости σ_0 :

$$\sigma_0 = \frac{A|_{x_2} - A|_{x_1}}{(x_2 - x_1) \operatorname{tg} \alpha} - \frac{A|_{x=0}}{S}. \quad (5)$$

Таким образом, измеряя градиент потенциала вдоль клина и обрабатывая полученные результаты по уравнениям (3), (4) и (5), можно определить объемную и поверхностную проводимости.

Уравнение (3) справедливо при трех условиях: 1) токовые линии в клине имеют малую кривизну; 2) контакт металл — полупроводник в местах отвода тока является омическим; 3) материал, из которого сделан клин, однороден, т. е. σ_0 и σ_n не зависят от координаты x .

Можно показать, что первое предположение вполне допустимо при малых углах α . Проведенная оценка показывает, что это условие должно выполняться при

$$\alpha \leq 7^\circ. \quad (6)$$

Невыполнение второго условия приводит к тому, что уравнения (1), (2) и (3) начинают быть справедливыми на некотором расстоянии от контактов, где уже не сказываются энергетические барьеры и инжекция зарядов.

Третье условие редко выполняется на практике. Но оно не является столь необходимым. Это можно показать, рассмотрев задачу в более общем виде.

Будем считать, что в пластине с постоянной толщиной, из которой изготавливается клин, имеется распределение*

$$\sigma_0 = \sigma_0(x), \quad (7)$$

где $\sigma_0(x)$ — неизвестная функция. Тогда для пластины будет справедливо выражение

$$A^0 = 2\sigma_n^0 + \left[\frac{2\sigma_n^0}{S} + \sigma_0(x) \right] h, \quad (8)$$

где h — толщина пластины; верхний индекс нуль показывает, что эти величины относятся к пластине.

Сопоставляя (8) с (3), легко исключить неизвестную функцию (7):

$$B = \frac{A}{x \operatorname{tg} \alpha} - \frac{A^0}{h} = 2\sigma_n \left(\frac{1}{x \operatorname{tg} \alpha} + \frac{1}{S} \right) - 2\sigma_n^0 \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{S} \right). \quad (9)$$

Таким образом, окончательно будем иметь

$$B = 2\sigma_n \xi - b, \quad (10)$$

где

$$\xi = \frac{1}{x \operatorname{tg} \alpha} + \frac{1}{S}, \quad b = 2\sigma_n^0 \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{S} \right). \quad (11)$$

Если строить график функции (10) в координатах B — ξ , то угол наклона получаемой прямой будет определять поверхностную проводимость клиновидного образца. Отрезок b на оси B , отсекаемый этой прямой, будет определять поверхностную проводимость исходной пластины.

Нетрудно заметить, что в случае травления клина различными химическими веществами будут получаться прямые линии (10) с различными наклонами, но на оси ординат все прямые должны пересекаться в одной точке. Это обстоятельство может служить проверкой предложенного метода.

Если же в пластине σ_0 не зависит от координаты x , то обработку результатов следует вести в соответствии с уравнением (3), и в этом случае проверкой метода должно являться совпадение величин σ_0 , вычисленных из наклона прямых (3) и измеренных обычным образом.

* Величину σ_n по-прежнему считаем не зависящей от координаты x .

3. Результаты эксперимента. Для проверки предложенного метода были изготовлены клиновидные образцы из монокристаллического германия и кремния с различным удельным электрическим сопротивлением. Шлифовка образцов производилась под углом, равным примерно 5° , на простом приспособлении, обычно используемом в металлургии для получения косых шлифов. Схема измерений градиента потенциала не требует пояснений и поэтому не приводится.

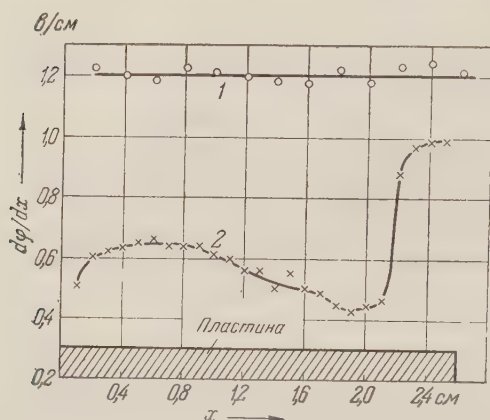


Рис. 2. Распределение градиента потенциала вдоль двух германиевых пластин. 1 — образец из однородного германия, 2 — из неоднородного

лась с $0,28 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}$ до $0,15 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}$. Вычисленная из угла наклона прямых рис. 3 величина ρ_0 составляет 30 и 25 ом·см, а измеренная на пл

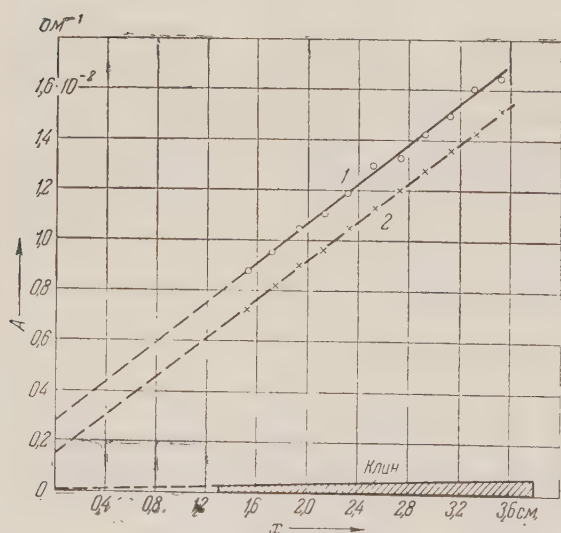


Рис. 3

Рис. 3. Экспериментальные результаты, полученные на образце из однородного германия. 1 — до травления, 2 — после 15 мин. травления в H_2O_2

Рис. 4. Экспериментальные результаты, полученные на образце из неоднородного германия. 1 — до травления; 2 — после травления в H_2O_2 ; 3 — после травления в CP-4; 4 — после травления в CP-4 + SnCl_2

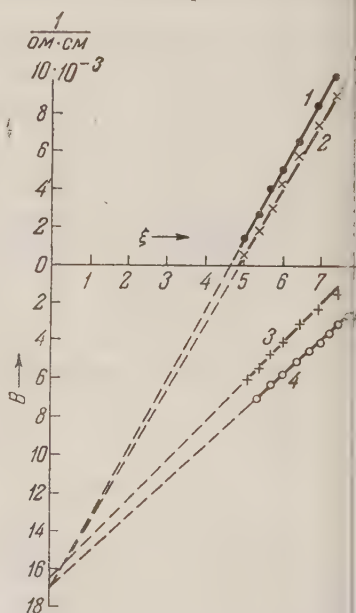


Рис. 4

стине до изготовления клина величина ρ_0 равна 27 ом·см. Сходимость этих значений следует считать вполне удовлетворительной.

Из образца № 2 из неоднородного германия также был изготовлен клин. Обработка результатов проводилась по уравнению (10) (см. рис. 4).

исунка видно, что все прямые, как и ожидалось, пересекаются практически в одной точке, которая определяет поверхностную проводимость исходной пластины № 2.

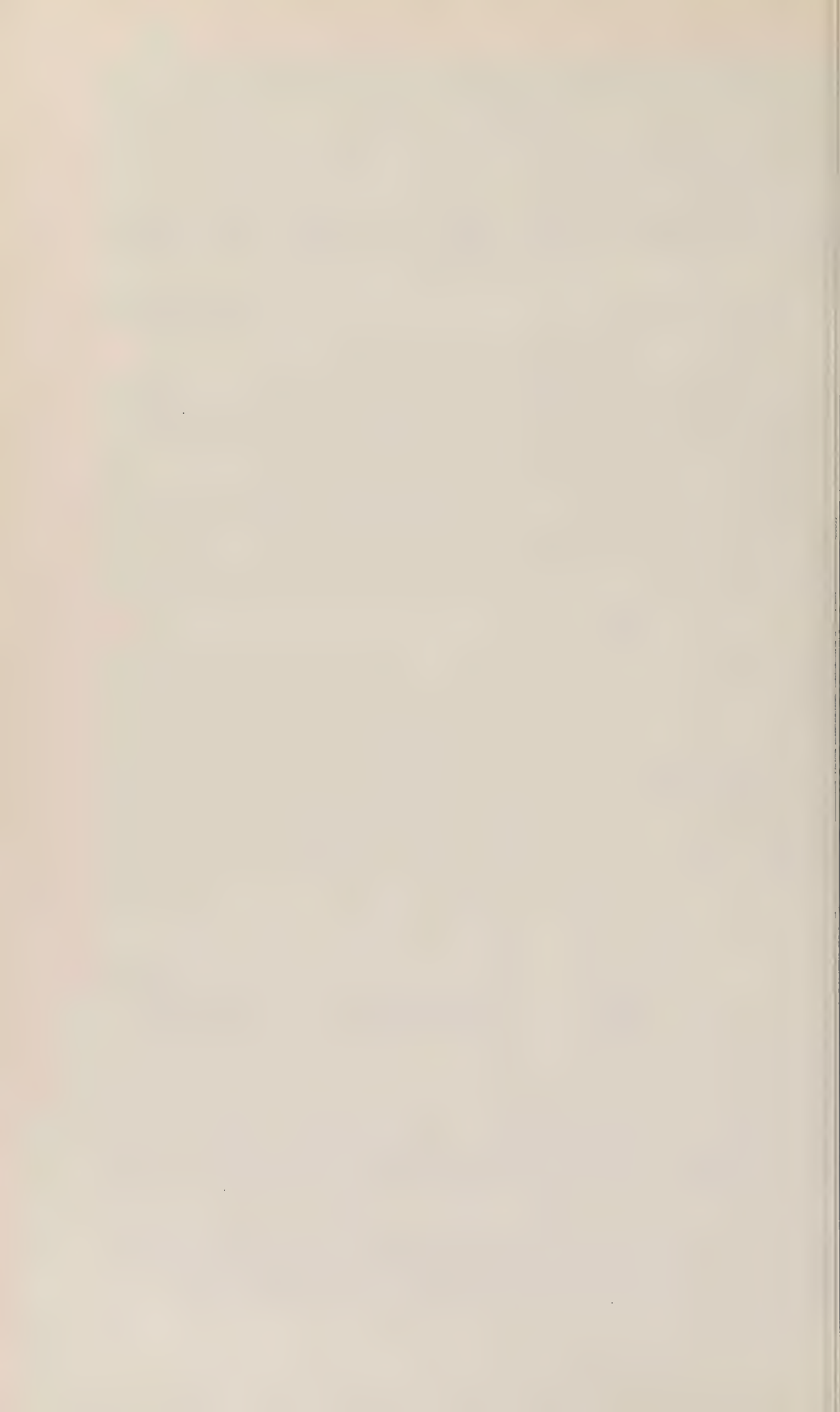
Рассматриваемый метод неоднократно применялся и для кремниевых образцов. При этом всегда наблюдалось хорошее совпадение величин σ_0 , вычисленных по уравнению (3) и измеренных двухзондовым методом на пластине до изготовления клина.

Использование метода «клина» позволяет проводить сравнительные исследования при различных видах обработки поверхности с целью выбора обработки, приводящей к минимальному значению поверхностной проводимости.

Поступило
15 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Сборн. Полупроводниковые приборы и их применение, в. II, под ред. Я. А. Федорова, М., 1957, стр. 16.



В. Л. БАЙСЕР и В. Д. РЯБОВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ 1,1-(4,4'-ДИОКСИ)-ДИФЕНИЛЭТАНА ИЗОБУТИЛЕНОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 24 X 1958)

Таблица 1

Раствори- тель	Катализатор, мл	Т-ра, °C	Поглощено изобутилена, л	Время, час	Фракция 216—219°/5 мм	
					в г	в % от теории
Эфир	10	15	13	6	13	29
Эфир	10	15	25	12	25	55
Эфир	5	15	25	12	8	18
Бензол	5	55	25	12	Осмоление	
Эфир	10	15	39	16	30	66

Таблица 2

Изо- бутилен, л	Время, час	Т-ра, °C	Мол. отн. изо- бутилен : ди- оксидифенил- этан	Фракция 216—219°/5 мм	
				в г	в % от теории
36	11	20	11	33	72
25	9	23	8	37	81
12,5	4	20	4	35	76
8	3,5	20	2,5	21	46
12,5	6	15	4	25	54
12,5	7	15	4	9,5	20
12,5	6	20	4	37	81

Примечание. Во всех опытах в реак-
торы брали 30 г $C_{14}H_{14}O_2$, 40 мл серного эфира.

40 мл эфира, катализатор $H_3PO_4BF_3$ и при постоянном перемешивании про-
водился изобутилен. По окончании реакции содержимое реактора промывали
водой, нейтрализовали 10% раствором щелочи для удаления непрореагиро-
вавшего $C_{14}H_{14}O_2$ (предварительно было установлено, что продукты алкили-
рования диоксидифенилэтана не растворяются в 10% растворе щелочи).

Так как $C_{14}H_{14}O_2$ плавится
при 122,5°, то в отсутствие рас-
творителя реакцию пришлось бы
вести при температуре порядка
130°. При такой температуре в
кислой среде возможно разложе-
ние $C_{14}H_{14}O_2$. Исходя из этого,
мы проводили алкилирование
изобутиленом в растворителе
(серный эфир) при 15—20°.

Изобутилен получали дегид-
ратацией изобутилового спирта
над окисью алюминия при 360°.
Алкилирование проводилось сле-
дующим образом: в реактор
(трехгорлая колба) загружался
раствор 30 г диоксидифенилэтана

Щелочной раствор экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали водой до нейтральной реакции, отгоняли эфир и низкокипящие полимеры изобутилена, а остаток разгоняли под вакуумом в токе углекислого газа, получили фракцию 216—219°/5 мм, которая и была принята за основной продукт реакции. Результаты предварительных опытов приведены в табл.

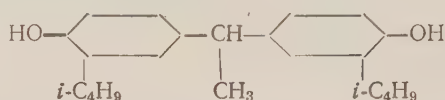
Фракция 216—219°/5 мм — твердое вещество желтоватого цвета, хорошо растворяется в парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородах.

Найдено %: OH 11,13; 10,7
 $C_{22}H_{28}(OH)_2$. Вычислено %: OH 10,4

Молекулярный вес: найдено 319; 331; вычислено ($C_{22}H_{30}O_2$) 326.

Найдено %: C 80,4; 80,68; H 9,32; 9,33
 $C_{22}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 80,9; H 9,21

Результаты анализов позволяют идентифицировать это соединение как 1,1-(4,4'-диокси-5,5'-ди-трет.бутил)дифенилэтан



Следующая серия опытов (табл. 2) проводилась в целях установления оптимальных условий реакции. Оптимальными условиями являются: концентрация катализатора 15 вес. %, температура 18—20°, молярное отношение изобутилен : диоксидифенилэтан-4, скорость подачи изобутилена 2—3 л/час.

Институт нефтехимической и газовой промышленности
 им. И. М. Губкина

Поступило
 24 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

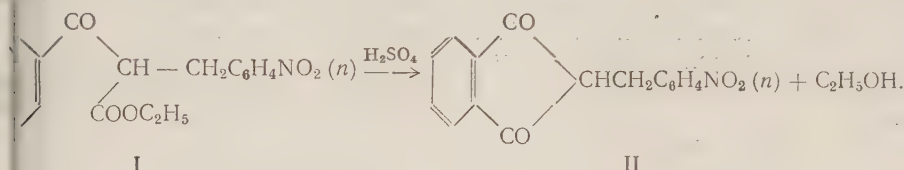
- ¹ В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 97, № 5 (1954).
- ² В. Л. Вайсер, ДАН, 103, № 5 (1955).
- ³ А. В. Топчиев, Б. М. Туманов, В. Н. Андронов, Л. И. Коршунова, Нефт. хоз., № 7 (1954).

Академик АН ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ и Т. Т. ДУМПИС

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 2-АРАЛКИЛИНДАНДИОНОВ-1,3

В настоящее время среди производных индандиона-1,3 особенно выделяется 2-фенилиндандион-1,3, нашедший применение в медицине в качестве активного антикоагулянта крови (¹⁻⁶), известный в Советском Союзе под названием «фенилин». Фенилиндандион менее токсичен, чем дикумарин, действует быстрее и не обладает кумулятивным действием в терапевтических дозах. Возможно, что найдут практическое применение и некоторые аминопроизводные фенилиндандиона, обладающие, по предварительным опытам, папавериноподобным, атропиноподобным и наркотическим действием (⁷⁻⁹).

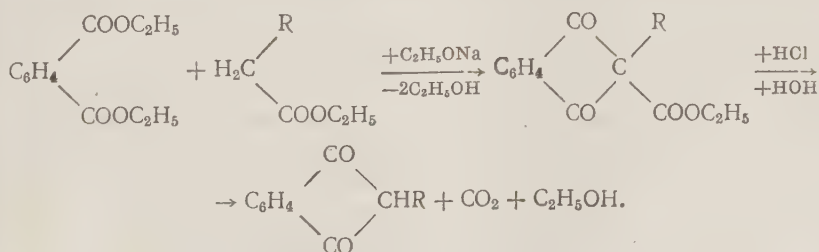
В связи с этим представляет интерес и ближайший гомолог фенилиндандиона 2-бензилиндандион-1,3 (IV Ar = C₆H₅). Из производных 2-бензилиндандиона-1,3 в литературе описан только 2-(*n*-нитробензил)-индандион-1,3 (II), полученный циклизацией *n*-нитробензилбензоилуксусного эфира (I) (^{10,11}) по схеме:



Недавно эту реакцию изучали Л. Залукаев и Э. Ванаг (¹²) и выяснили, что кроме 2-(*n*-нитробензил)-индандиона-1,3, выход которого составляет %, образуется еще *n*-нитробензилацетофенон (54%).

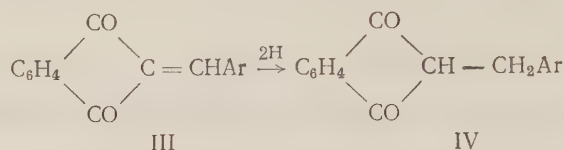
Уже в 1888 г. Розер (¹³) установил, что циклизацией бензоилуксусного эфира нельзя получить индандион-1,3, так как при действии концентрированной серной кислоты бензоилуксусный эфир расщепляется до ацетофенона. Циклизация бензилбензоилуксусного эфира также не дает (^{10,11}) бензилиндандион-1,3, а 2-бензоилинданон-1, т. е. в данном случае циклизация происходит со вторым ароматическим кольцом. Циклизацией анилуksусного эфира Вояк (¹¹) не получил и ожидаемого 2-*n*-метоксибензилиндандиона-1,3, так как происходит расщепление и осмоление продуктов реакции.

Общий метод получения двузамещенных индандионов состоит в Кляйзеновской конденсации диалкилфталата с эфирами монокарбоновых кислот по схеме:



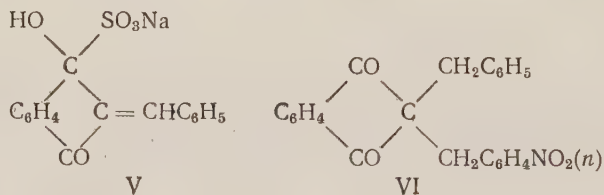
Вояк ⁽¹¹⁾, ссылаясь на недоступную нам работу ⁽¹⁵⁾, указывает, что этому методу Зингер синтезировал 2-бензилиндандион-1,3, конденсировав фталевый эфир с эфиром гидрокоричной кислоты. К сожалению, в работе Вояка не указаны ни физические свойства 2-бензилиндандиона-1,3, ни его выходы.

Нами разработан новый метод получения 2-аралкилиндандионов-1,3 (IV) гидрированием 2-арилидениндандионов-1,3 (III):



Ароматические альдегиды очень легко конденсируются с индандион-1,3, образуя 2-арилидениндандионы-1,3 (III). Из литературы известно, что α, β -ненасыщенные кетоны селективно гидрируются гидросульфитом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), например производные дибензоилэтилена дают при этом соответствующие производные дибензоилэтана ⁽¹⁶⁾. При обработке 2-бензалиндандиона-1,3 (III $\text{Ag} = \text{C}_6\text{H}_5$) гидросульфитом натрия в спиртовом растворе в зависимости от концентрации спирта удалось изолировать два продукта.

Если бензалиндандион в растворе 96% спирта кипятить с гидросульфитом натрия и горячий раствор отфильтровать, то при стоянии фильтрата из него выпадает ярко-желтая серусодержащая натриевая соль. Соль хорошо растворяется в воде, при кипячении, еще лучше в присутствии кислоты. Соль разлагается, выделяя сернистый газ и образуя осадок бензалиндандиона. Таким образом почти с количественным выходом образовалось бисульфитное соединение бензалиндандиона (V). Что это действительно так, подтвердилось тем, что тот же продукт получен из бензалиндандиона при его кипячении в спиртовом растворе как с бисульфитом, так и метабисульфитом натрия.



Если же гидрирование гидросульфитом натрия проводить в водно-спиртовом растворе (1 : 1), то при разбавлении раствора, по окончании реакции водой из него выпадает осадок 2-бензилиндандиона-1,3 (IV $\text{Ag} = \text{C}_6\text{H}_5$) с выходом 19,1%. 2-Бензилиндандион-1,3 представляет собой белое вещество с т. пл. 95—97°, в отличие от 2-бензалиндандиона-1,3 растворяется уже в разбавленном карбонате натрия с интенсивно-желтой окраской, из чего следует, что соединение содержит энолизируемый водородный атом.

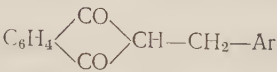
Сравнительно низкий выход бензилиндандиона объясняется тем, что параллельно образуется и бисульфитное соединение бензалиндандиона (V). Так как это соединение хорошо растворяется в воде, то при разбавлении раствора водой оно остается в растворе, из которого не вошедший в реакцию бензалиндандион может быть выделен обратно в количестве 80,3%. Взятый в реакцию прибавлением соляной кислоты и кипячением раствора таким образом, считая на вошедший в реакцию бензалиндандион, выделен его почти количественный. Увеличение количества гидросульфита и продолжительности реакции выхода бензилиндандиона не повышает; однако, образовавшееся бисульфитное соединение бензалиндандиона уже гидрируется в бензилиндандион. Для доказательства этого приготовлено чистое бисульфитное соединение бензалиндандиона кипятилось 4 часа гидросульфитом натрия в водно-спиртовом растворе (1 : 1). По окончании

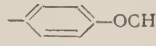


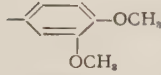
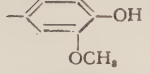
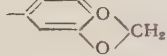
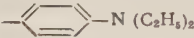
реакции изолирован бензилиндандион только с 4,8% выходом и выделено обратно 84,3% бензалиндандиона.

Для характеристики полученного 2-бензалиндандиона-1,3 мы использовали реакцию Вояка ⁽¹¹⁾, а именно, алкилирование бензилиндандиона нитробензилхлоридом. Полученный 2-бензил-2-(*n*-нитробензил)-индандион-1,3 (VI) по точке плавления и другим свойствам действительно вполне совпадает данным Вояка.

Аналогично гидрированием арилидениндандионов гидросульфитом натрия в водно-спиртовой среде получены следующие аралкилиндандионы (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1



Ar	Т. пл. в °С	Цвет	Выход, в %
	102 — 104	Белый	31
	143 — 145	Оранжевый	44,8
	87 — 90	Светло-желтый	41,3
	113 — 114	Слабо-желтый	15
	170 — 172	Светло-желтый	15,6
	121 — 123	Желтый	21
	111 — 113	Оранжевый	76,6

Диалкиламиноарилидениндандионы не образуют бисульфитных соединений, поэтому и выходы диалкиламинобензилиндандионов выше.

Хорошие результаты дало также гидрирование бензалиндандиона водородом в присутствии скелетного никеля, о чем следует отдельное сообщение.

В экспериментальной части в качестве примера подробно описана реакция с бензалиндандионом. Аналогично проведены и реакции с другими арилидениндандионами.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

Бисульфитное соединение 2-бензалиндандиона-1,3 (V). а) С гидросульфитом натрия. 6 г (0,0256 моля) бензалиндандиона-1,3, 6 г (0,0286 моля) гидросульфита натрия и 100 мл спирта (96%) кипятят с обратным холодильником на водяной бане 3 часа. Горячий раствор фильтруют от непрореагировавшего гидросульфита натрия. Из фильтрата при стоянии, особенно при трении стенок сосуда стеклянной палочкой, медленно выпадает ярко-желтое бисульфитное соединение бензалиндандиона. Выход 6,8 г (99,4%). Хорошо растворяется в холодной воде, образуя желтый раствор; при кипячении раствора выпадает 2-бензалиндандион-1,3; при нагревании водного раствора с кислотами выделяется сернистый газ и выпадает осадок 2-бензалиндандиона-1,3. В эфире и бензоле бисульфитное соединение не растворяется.

б) С бисульфитом натрия. 6 г (0,0256 моля) 2-бензалиндандиона-1,3, 6 г (0,0577 моля) бисульфита натрия и 100 мл спирта (96%) кипятят с обратным холодильником на водяной бане 3 часа и далее обрабатывают как в предыдущем случае. Получен тот же продукт.

в) С метабисульфитом натрия. 3 г (0,0128 моля) 2-бензалиндандиона-1,3, 3 г (0,0125 моля) метабисульфита натрия и 50 мл спирта обрабатывают как прежде. Выход 2,8 г бисульфитного соединения. Химические и физические свойства веществ, полученных всеми тремя способами, совершенно одинаковы.

Найдено %: S 9,86; Na 6,21
 $C_{16}H_{11}O_5SNa$. Вычислено %: S 9,47; Na 6,80

2-Бензилиндандион-1,3 (IV, $Ag = C_6H_5$) 9,36 г (0,04 моля) 2-бензалиндандиона-1,3 12 г (0,0572 моля) гидросульфита натрия, 90 мл спирта и 90 мл воды кипятят с обратным холодильником 4 часа и горячий раствор фильтруют. Остывший фильтрат разбавляют приблизительно 700 мл воды, через несколько часов фильтруют и промывают водой. Выход 1,8 г 2-бензилиндандиона-1,3 (19,1%), т. пл. 98—92°, после кристаллизации из разбавленного водой метанола (1 : 1) 95—97°. В карбонате натрия растворяется с интенсивно-желтой окраской.

Найдено %: C 81,79; H 5,38
 $C_{16}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 81,36; H 5,09

К фильтрату после отделения бензилиндандиона прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят, энергично перемешивая 15 минут. После охлаждения отделяют осадок 2-бензалиндандиона-1,3. Выход 7,52 г, что составляет 80,3% от взятого в реакцию количества. т. пл. 148—152°.

2-Бензил-2-(*n*-нитробензил)индандион-1,3 (VI) 0,80 г 2-бензилиндандиона-1,3 и 0,59 г *n*-нитробензилхлорида в растворе этила натрия (0,07 г натрия в 14 мл абсолютного спирта) кипятят 2 часа, отгоняют спирт в вакууме, остаток извлекают эфиром, эфир удаляют и остаток кристаллизуют из спирта. После двукратной кристаллизации получают белый 2-бензил-2-(*n*-нитробензил)индандион-1,3, т. пл. 138—140° (по данным литературы ⁽¹¹⁾ 141°).

Найдено %: N 3,74
 $C_{23}H_{17}O_4N$. Вычислено %: N 3,77

Институт органического синтеза
Академии наук Латвийской ССР

Поступило
12 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Я. Ванаг, С. А. Гиллер, Л. С. Гейта, З. Д. Блексмит, В. Н. Коваленко, М. А. Котовщикова, Фармакол. и токсикол., № 6 (1956). ² З. Д. Блексмит, М. А. Котовщикова, Н. В. Мартынов, Вестн. хирургии, № 8, 64 (1958). ³ А. Н. Филатов, Хирургия, 34, № 1, 43 (1957). ⁴ K. W. G. Brown, R. L. MacMillan, Chem. Zb., 1954, 6052. ⁵ R. Breda, A. Ferrari, G. Sideri, Chem. Abstr., 48, 2251 (1954). ⁶ R. Breda, A. Ferrari, Chem. Abstr., 48, 7195 (1954). ⁷ Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, ЖОХ, 2, 1358 (1957). ⁸ Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, Учен. зап. Латв. гос. ун-ва, 14, 41 (1957). ⁹ А. К. Арен, Г. Я. Ванаг, Учен. зап. Латв. гос. ун-ва, 15, 173 (1958). ¹⁰ H. Simonis, G. Wojack, Ber., 70, 1837 (1937). ¹¹ G. Wojack, Ber., 7, 1104 (1938). ¹² Л. Залукаев, Э. Ванаг, ЖОХ, 26, 3115 (1956). ¹³ W. R. Ser, Lieb. Ann., 247, 133 (1888). ¹⁴ W. Wislicenus, A. Koetzle, Lieb. Ann., 252, 81 (1889). ¹⁵ G. Singer, Dissertat. Univ., Berlin, 1936, 41. ¹⁶ L. B. Conner, R. E. Lutz, J. Am. Chem. Soc., 45, 1303 (1923).

М. Г. ВОРОНКОВ и В. П. ДАВИДОВА

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ ХЛОРИСТЫМ СУЛЬФУРИЛОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 XI 1958)

Хлорирование хлористым сульфурилом, катализируемое органическими перекисями или галогенидами некоторых элементов, широко используется в органическом синтезе ⁽¹⁾. В противоположность этому фотохимическая реакция органических соединений с SO_2Cl_2 применяется лишь как метод их сульфохлорирования ⁽²⁾.

В ряде работ ⁽³⁻²¹⁾ описано применение хлористого сульфурила (в присутствии перекиси бензоила) для введения атомов хлора в алкильные и алкильные радикалы, связанные с атомом кремния. Однако применение этого метода хлорирования кремнийорганических соединений ограничено, так как в обычных условиях хлористый сульфурил в присутствии перекиси бензоила не хлорирует находящиеся у атома кремния метильные ^(4,7,9) или фенильные ⁽⁴⁾ группы. Хотя реакцию хлорирования метильных производных все же удается осуществить в среде высококипящего растворителя ^(7,11,12), то выход продуктов хлорирования оказывается незначительным. Так например, при хлорировании CH_3SiCl_3 хлористым сульфурилом в растворе дихлорбензола выход $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$ составляет всего 2,6% ⁽¹¹⁾.

Купер ⁽²²⁾ изучал фотохимическое сульфохлорирование кремнийорганических соединений SO_2Cl_2 . Он нашел, что метилтрихлорсилан при освещении 1500-вт лампой накаливания не взаимодействует с хлористым сульфурилом. Диметилдихлорсилан реагирует с последним в этих условиях очень медленно, образуя лишь следы монохлорпроизводного.

Нами найдено, что ультрафиолетовое облучение катализирует реакцию хлорирования кремнийорганических (а также и органических) соединений хлористым сульфурилом в значительно большей степени, чем органические перекиси. Благодаря этому становится возможным применение SO_2Cl_2 для введения атомов хлора в сравнительно мягких условиях в такие трудно хлорируемые им соединения, как например, метилтрихлорсилан и диметилдихлорсилан*.

Интенсивное ультрафиолетовое облучение кипящей смеси метилтрихлорсилана и хлористого сульфурила приводит к образованию моно-, ди-

Таблица 1

Выходы продуктов фотохимического хлорирования CH_3SiCl_3 хлористым сульфурилом

Мол. отн. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 : \text{SO}_2\text{Cl}_2$	Продолжительность реакции в час.	Выход в % на прореагировавший CH_3SiCl_3		
		$\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{SiCl}_2$	$\text{CCl}_3\text{SiCl}_2$
3	40	19	33	0
2	30	18	31	0
1	42	10	32	0
0,5	38	11	10	18

* Этилтрихлорсилан и высшие алкилхлорсиланы реагируют с хлористым сульфурилом при ультрафиолетовом облучении очень легко (реакция заканчивается за 2 часа). Эти данные будут опубликованы дополнительно.

и трихлорпроизводных. Их выходы, в зависимости от молярного соотношения исходных реагентов, приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что хлорирование хлористым сульфуром может быть, в частности, рекомендовано как метод получения $\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3$. Весьма любопытно, что в присутствии FeCl_3 фотохимическое и темновое хлорирование метилтрихлорсилана SO_2Cl_2 практически не имеет места. Хиолин, напротив, является катализатором этой реакции.

Диметилдихлорсилан реагирует с SO_2Cl_2 заметно быстрее, чем метилтрихлорсилан. При этом, в зависимости от соотношения исходных реагентов (табл. 2), могут быть получены с выходом 40—50% как моно-, так и дихлорпроизводные.

Таблица 2

Выходы продуктов фотохимического хлорирования $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ хлористым сульфуром

Мол. отн. $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 : \text{SO}_2\text{Cl}_2$	Продолжительность реакции в час.	Выход в % на прореагировавший $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$		
		$\text{CH}_3(\text{ClCH}_2)\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_3(\text{Cl}_2\text{CH})\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_3(\text{Cl}_2\text{C})\text{SiCl}_2$
2	30	46	15	0
1	29	26	40	0
0,5	27	14	29	24

Фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсилана хлористым сульфуром протекает очень медленно. При этом, в зависимости от условий реакции, хлорфенилтрихлорсилан образуется с небольшим выходом (порядка 15%), либо совсем не образуется (табл. 3). Во всех случаях основным продуктом

Таблица 3

Выходы продуктов фотохимического и темнового хлорирования $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ хлористым сульфуром

Мол. отн. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 : \text{SO}_2\text{Cl}_2$	Продолжительность реакции в час.	Катализатор *	Выход в % на прореагировавший $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$		
			$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ **	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ **	C_6Cl_6
1	38	—	0	0	0
1	24	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	0	0	0
1	53	У.-ф.	14	0	50
0,3	129	У.-ф.	0	0	60
1	10	У.-ф., хиолин	0	0	0
2	7	У.-ф., FeCl_3	26	0	0
1	10	У.-ф., FeCl_3	47	26	0
0,5	47	У.-ф., FeCl_3	45	30	0
0,3	54	У.-ф., FeCl_3	0	40	7
0,2	52	У.-ф., FeCl_3	0	20	25
1	38	FeCl_3	42	0	0
0,5	50	FeCl_3	53	43	0

* У.-ф. — ультрафиолетовое облучение. FeCl_3 бралось в количестве 0,05 мол. % от исходного $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$. Все опыты проводились при кипячении реакционной смеси с обратным холодильником. (Температура реакционной смеси $> 70^\circ$.)

** Смесь изомеров (в основном м- и п-).

том хлорирования оказывается гексахлорбензол, выход которого достигает 60%. Это указывает на то, что реакция протекает с разрывом связи $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$ и последующим хлорированием отщепившегося хлорбензола (или, возможно, бензола) до C_6Cl_6 *. Весьма интересно, что в присутствии катализатора

* Каталитическое хлорирование C_6H_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ хлористым сульфуром до C_6Cl_6 протекает легко в сравнительно мягких условиях (1). Нами найдено, что при 100-часовом ультрафиолетовом облучении эквимолекулярной смеси SO_2Cl_2 с C_6H_6 образуется 50% C_6Cl_6 , считая на исходной хлористый сульфур.

ческих количеств хинолина (2 мол.%) фотохимическая реакция фенилтрихлорсилана с SO_2Cl_2 , в отличие от реакции метилтрихлорсилана, вообще не имеет места. Равным образом нами не наблюдалось никакого взаимодействия при кипячении бензола с хлористым сульфурилом в темноте как в присутствии перекиси бензоила, так и без нее.

Мы нашли, что хорошим катализатором фотохимического хлорирования фенилтрихлорсилана хлористым сульфурилом является хлорное железо (тогда как в случае CH_3SiCl_3 оно является ингибитором). В присутствии 0,05 мол. % этого катализатора удается прохлорировать фенилтрихлорсилан до моноклорпроизводного (выход 45—50%) и дихлорпроизводного (выход 30—40%), что представлено данными табл. 3. Реакция фенилтрихлорсилана с хлористым сульфурилом в присутствии хлорного железа протекает и в темноте. При этом также образуются моно- и дихлорпроизводные, однако скорость темновой реакции ниже, чем фотохимической (табл. 3).

Свойства и данные анализа полученных продуктов хлорирования органохлорсиланов SO_2Cl_2 приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физические константы и данные анализа продуктов фотохимического хлорирования органохлорсиланов хлористым сульфурилом

Формула	Т-ра кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Гидролизуе- мый Cl, %		Si, %	
				выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.
$\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$	118 — 120	1,4530	1,4423	34,01	34,47	57,8	57,8	15,27	15,1
$\text{Cl}_2\text{CHSiCl}_3$	144	1,4715	1,5502	38,88	39,41	48,7	57,9	12,86	15,0
$\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$	156	т. пл. 116°	—	—	—	42,6	48,3	—	13,0
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	121	1,4510	1,2925	34,38	34,08	43,3	47,5	11,10	12,4
$\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{SiCl}_2$	148,5	1,4712	1,4244	39,22	38,80	35,8	41,9	14,18	10,95
$\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{SiCl}_2$	160 — 162	т. пл. 98°	—	—	—	30,4	42,2	12,08	10,76
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3^*$	230 — 232	1,5420	1,4377	53,83	53,83	43,24	43,5	11,40**	16,6
$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SiCl}_3$	258 — 259	1,5631	1,5485	58,8	58,67	37,97	43,06	10,37	16,8
							35,3	—	13,82
							29,9	—	13,87
							29,8	—	11,9
							43,16	—	11,8
							43,45	—	11,23
							37,8	—	11,21
							37,96	—	9,7
								—	10,15

* Смесь *м*- и *п*-изомеров.

** Найдено %: С 29,05; 29,20; Cl 57,38; 57,46. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{Si}$. Вычислено %: С 29,29; Cl 57,66.

Экспериментальная часть

Исходные органохлорсиланы — промышленные продукты прямого синтеза, перегнанные на колонке эффективностью 40 т. т. Хлористый сульфурил — свежеперегнанный продажный препарат.

Методика исследования. Все опыты проводились в 0,25-литровой кварцевой колбе, снабженной обратным холодильником, соединенным со склянкой Тищенко с концентрированной серной кислотой. Колба освещалась и нагревалась ртутно-кварцевой лампой ПРК-2, помещенной на расстоянии 30 см от дна колбы. По ходу реакции это расстояние постепенно сокращалось до 5—10 см. Реакции проводились до полного прекращения выделения газообразных продуктов, после чего реакционная смесь подвергалась фракционированной перегонке (второй раз на колонке). Ниже приводится описание нескольких типичных опытов.

Фотохимическое хлорирование метилтрихлорсилана. Смесь 149,5 г (1 моль) метилтрихлорсилана и 270,0 г

(2 моля) хлористого сульфурила освещалась и нагревалась до кипения лампой ПРК-2 до прекращения выделения газообразных продуктов реакции (38 часов). При фракционированной перегонке реакционной смеси получено 20 г $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$ с т. кип. $118-123^\circ$, 22 г $\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3$ с т. кип. $143-148^\circ$ и 18 г $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$ с т. кип. $156-160^\circ$. Выходы продуктов хлорирования, их физические константы и данные анализа после вторичной перегонки приведены соответственно в табл. 1 и 4. При проведении фотохимической реакции в присутствии 1 г FeCl_3 взаимодействие компонентов практически не имело места и оба исходных реагента остались неизменившимися.

Фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсилана. а. Смесь 105,8 г (0,5 моля) фенилтрихлорсилана и 67,5 г (0,5 моля) SO_2Cl_2 освещалась и нагревалась до кипения лампой ПРК-2 в течение 53 часов. При перегонке на колонке реакционной смеси выделено 18,0 г (14%) хлорфенилтрихлорсиланов с т. кип. $220-245^\circ$. Вышекипящий остаток закристаллизовался. После его перекристаллизации из смеси эфир. с бензолом получено 70 г (50%) гексахлорбензола с т. пл. 229° . Проба смешения с чистым C_6Cl_6 депрессии не дала.

б. При проведении этой же реакции, но в присутствии 1 г FeCl_3 , выделение газов закончилось через 10 часов. При фракционированной перегонке реакционной смеси выделено 58 г (47%) хлорфенилтрихлорсилана с т. кип. $222-232^\circ$ и 18 г (26%) дихлорфенилтрихлорсилана с т. кип. $240-260^\circ$. После вторичной перегонки продукты хлорирования имели константы, приведенные в табл. 4.

Темновое хлорирование фенилтрихлорсилана. Смесь 105,8 г (0,5 моля) фенилтрихлорсилана, 67,5 г (0,5 моля) SO_2Cl_2 и 0,5 г FeCl_3 кипятилась с обратным холодильником в течение 38 часов до прекращения образования газообразных продуктов. При фракционированной перегонке реакционной смеси получено 52 г хлорфенилтрихлорсилана с т. кип. $230-240^\circ$, т. е. 42% от теоретического. В отсутствие FeCl_3 указанная реакция не имела места.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
29 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Терентьев, Л. Н. Яновская, Реакции и методы исслед. органич. соед., сборн. 6, М., 1957, стр. 77; M. Hudlický, Preparativní reakce v organické chemii, Díl. II, Praha, 1955, str. 279. ² А. Я. Якубович, Ю. М. Зиновьев, Усп. хим., 16, 581 (1947); Э. Э. Ивановский, Реакции и методы исслед. органич. соед., сборн. 2, М., 1952, стр. 209. ³ D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 67, 1813 (1945); USA patent 2 420 912 (1947); Chem. Abstr., 41, 5145 (1947). ⁴ L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 485 (1946). ⁵ L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 488 (1946). ⁶ L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 1881 (1946). ⁷ I. I. McBride, H. C. Beachell, J. Am. Chem. Soc., 70, 2532 (1948). ⁸ L. J. Tyler, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 2876 (1948). ⁹ J. D. Roberts, S. Dev, J. Am. Chem. Soc., 73, 1879 (1951). ¹⁰ J. D. Roberts, R. H. Mazur, J. Am. Chem. Soc., 73, 2509 (1951). ¹¹ C. Tamborski, H. W. Post, J. Org. Chem., 17, 1400 (1952). ¹² J. Tsuchiya, M. Kanazashi, Bl. Elektrotechn. Lab. Japan, 16, 897 (1952); Chem. Abstr., 49, 160 (1955). ¹³ C. R. Hauser, C. R. Hance, J. Am. Chem. Soc., 74, 5091 (1952). ¹⁴ L. H. Sommer, F. J. Evans, J. Am. Chem. Soc., 76, 1186 (1954). ¹⁵ L. H. Sommer, D. L. Bailey et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 1613 (1954). ¹⁶ В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, 94, 485 (1954). ¹⁷ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, ДАН, 97, 687 (1954). ¹⁸ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, ДАН, 110, 93 (1956). ¹⁹ В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 199. ²⁰ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1091. ²¹ M. Kumada, J. I. Nakajima, M. Ishikawa, I. Gamamoto, J. Org. Chem., 23, 292 (1958). ²² G. D. Cooper, J. Org. Chem., 21, 1214 (1956).

А. И. ГРИГОРЬЕВ, член-корреспондент АН СССР А. В. НОВОСЕЛОВА
и К. Н. СЕМЕНЕНКО

О СОЕДИНЕНИИ ОКСИАЦЕТАТА БЕРИЛЛИЯ С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

В опубликованной ранее работе ⁽¹⁾ нами сообщалось, что оксиацетат бериллия образует с сернистым газом два соединения: $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{SO}_2$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot \text{SO}_2$. На основании тензиметрического и рентгенографического исследований эти соединения рассматривались как соединения включения, образованные на базе кристаллической структуры кубического оксиацетата бериллия.

Как оказалось, аналогичное по свойствам соединение $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ образуется с двуокисью азота.

Оксиацетат бериллия хорошо растворим при комнатной температуре в жидкой двуокиси азота. При упаривании раствора из него выделяются бесцветные игольчатые анизотропные кристаллы соединения, которое быстро разлагается на воздухе, выделяя бурые пары NO_2 .

Как показало рентгенофазовое исследование, в результате разложения остается оксиацетат бериллия в своей основной кубической модификации. Согласно результатам весового анализа состав соединения близок к формуле $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 3\text{NO}_2$ или $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$.

Для решения вопроса о том, какие молекулы находятся в соединении с $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ — NO_2 или N_2O_4 , — было предпринято измерение магнитной восприимчивости соединения. Магнитная восприимчивость была найдена с помощью крутильных весов Фарадея. Для этого навеска 30—50 мг $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ помещалась при $t^\circ -7, -10^\circ$ в стеклянную ампулу и запаивалась. Дальнейшие измерения проводились при комнатной температуре. По окончании измерений вещество анализировалось. Содержание молей N_2O_4 на моль $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ в параллельных образцах было: 1,43; 1,40. Удельная восприимчивость $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ найдена: $\chi = -(0,46 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$ CGS.

Для N_2O_4 по табличным данным $\chi = -0,276 \cdot 10^{-6}$. Для оксиацетата бериллия нами найдена удельная восприимчивость $\chi = -(0,42 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$ CGS, что близко совпадает с данными Ангуса ⁽²⁾ ($\chi = -0,45 \cdot 10^{-6}$). По закону аддитивности Видемана удельная восприимчивость соединения, образованного одной молекулой $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ и полутора молекулами N_2O_4 должна быть равна $\chi = -0,38 \cdot 10^{-6}$ CGS. Согласно экспериментальным данным, соединение несколько более диамагнитно (на $-0,08 \cdot 10^{-6}$ CGS) вероятно за счет взаимной поляризации молекул $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ и N_2O_4 и связанным с этим смещением электронных плотностей. Если бы в состав комплекса входили сильно парамагнитные молекулы NO_2 ($\chi_{135^\circ} = 3,26 \cdot 10^{-6}$ CGS), то и соединение должно было быть парамагнитным*.

Для уточнения состава исследуемого соединения, а также с целью изучения возможности образования других соединений в системе оксиацетат бериллия — двуокись азота, были построены диаграммы состав — давление пара при постоянной температуре. При изучении этой системы, так же

* У соединения $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5 \text{N}_2\text{O}_4$ электронный парамагнитный резонанс не был обнаружен, что вполне согласуется с результатами измерений магнитной восприимчивости.

как и в предыдущей работе, применялся тензиэвдиометр Хюттига. Основные параметры прибора и методика работы оставались прежними (1). Небольшое изменение в конструкции прибора было связано с тем, что двуокись азота является особо агрессивным газом, реагирующим со ртутью. Это изменение состояло в том, что между основным, «рабочим» пространством тензиэвдиометра и ртутным манометром был установлен стеклянный мембранный нуль-манометр, работающий по принципу компенсации; показания снимались с ртутного манометра. В качестве смазывающего материала для краев применялась специальная вакуумная смазка, устойчивая по отношению к двуокиси азота. Двуокись азота получалась прокаливанием смеси нитрата

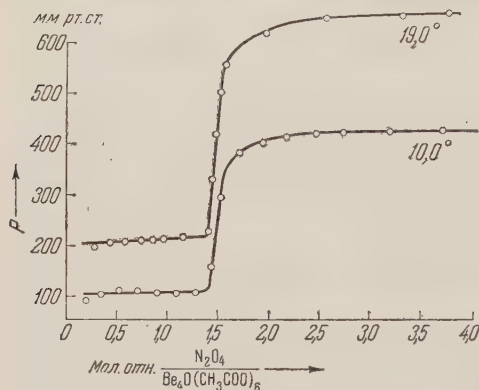


Рис. 1. Изотермические кривые давления паров двуокиси азота в системе $Be_4O(CH_3COO)_6 - (N_2O_4 - NO_2)$

(в разных опытах). При расчете количества двуокиси азота в тензиэвдиометре нами использовались данные о зависимости плотности паров смеси $NO_2 + N_2O_4$ от давления, взятые из работ Натансона (3) и Боденштейна (4), удовлетворительно совпадающие между собой. На рис. 1 приведены изотермические кривые состав — давление, полученные при 10,0 и 19,0°С.

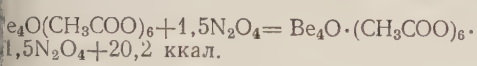
Из общего вида изотерм следует, что при упаривании насыщенного раствора $Be_4O(CH_3COO)_6$ в жидкой двуокиси азота выделяется соединение состава $Be_4O(CH_3COO)_6 \cdot 1,5N_2O_4$. Никаких других соединений в системе не было найдено. Площадка, отвечающая давлению пара $N_2O_4 + NO_2$, горизонтальна как при $t = 10,0^\circ$, так и при $t = 19,0^\circ$, вблизи температуры кипения двуокиси азота. Следовательно, $Be_4O(CH_3COO)_6 \cdot 1,5N_2O_4$ диссоциирует как настоящее химическое соединение, в то время как распад $Be_4O(CH_3COO)_6 \cdot SO_2$ и $Be_4O(CH_3COO)_6 \cdot 2SO_2$ при -10° (т. кип. SO_2) происходит путем образования фаз переменного состава. С этим существенным различием в характере разложений соединений $Be_4O(CH_3COO)_6$ с SO_2 и N_2O_4 связано, очевидно, и более быстрое установление равновесия диссоциации $Be_4O(CH_3COO)_6 \cdot 1,5N_2O_4$.

Для выяснения зависимости от температуры давления диссоциации соединения оксиацетата бериллия с двуокисью азота были использованы данные, полученные при изучении изотерм при 19,0 и 10,0°, и дополнительно найдены давления диссоциации при 22,0 и 25,0°.

При расчете функции $\lg P = f(1/T)$ использовались значения парциального давления паров N_2O_4 в смеси $NO_2 + N_2O_4$. Для вычисления парциального давления N_2O_4 при разных значениях T и P в системе мы использовали уравнение (2), предложенное Боденштейном (4) для K_P $\lg K_P = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00483T - 7,144 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,062$. Степень диссоциации следует из уравнения $K_P = \frac{4P\alpha^2}{760(1-\alpha^2)}$, где P — общее давление в миллиметрах рт. ст. $P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$.

Полученные величины общего давления паров $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ и рассчитанные значения парциального давления N_2O_4 представлены в табл. 1. Графически зависимость давления диссоциации соединения от температуры изображена на рис. 2. Эта зависимость может быть выражена уравнением: $\lg P = -2953,1/T + 12,199$, откуда $H = 13,5$ ккал/моль в интервале температур 283—298° К.

Уравнение взаимодействия $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6$ с двуокисью азота, с учетом теплового эффекта реакции, имеет вид



Нами было проведено рентгенографическое исследование соединения $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ по методу качания в камере РК ОП на Си-излучении трубки типа БСВЛ. Рентгеновская съемка производилась при температуре от 5 до 10° С; монокристалл был запаян в тонкостенном капилляре из стекла пирекс. Соединение $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ кристаллизуется в ромбоэдрической или близкой к ромбоэдрической решетке с периодом идентичности $a = 12,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$ и $\alpha = 81 \pm 1^\circ$.

Плотность, определенная при -10° по методу безразличного взвешивания в смеси дихлорэтан — четыреххлористый углерод равна 1,44, рентгеновская плотность при $Z=3$ равна 1,45. Кристаллическая структура $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ обладает более низкой симметрией, чем структуры оксиацетата бериллия и его соединения с сернистым газом. Существенное отличие структуры соединения $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ от структуры исходного $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ или соединения $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{SO}_2$ связано, очевидно, с тем обстоятельством, что молекулы N_2O_4 , по объему примерно в 2 раза большие, чем молекулы SO_2 , и значительно отличающиеся от них по своей конфигурации, не могут поместиться в пустотах, существующих в кристаллической решетке $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, даже при условии некоторого расширения последней.

Включение же меньших по размерам молекул NO_2 не происходит, очевидно, вследствие большой склонности к димеризации. Однако, несмотря на существенное различие в кристаллическом строении, между соединениями оксиацетата бериллия с SO_2 и N_2O_4 существует большое сходство. Это, прежде всего, относится к теплотам образования, приходящимся на моль $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Так, для $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot \text{SO}_2$ теплота образования составляет 18,4 ккал/моль, для $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ соответственно 20,2 ккал/моль. Замечательным также является то, что и для первого и для второго соединения почти полностью соблюдается идентичность мольных объемов, причем мольные объемы в обоих случаях приблизительно равны друг другу. Так, для $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ найден $V_m = 377,7$; рассчитан $V_m = 385,0$. Для $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{SO}_2$ найден $V_m = 373,4$; рассчитан $V_m = 381,4$.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 2 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, К. Н. Семененко, ДАН, 2, № 3, 397 (1958). ² W. Angus, Proc. Roy. Soc., 136, 579 (1931). ³ E. Natanson, L. Natanson, Wied. Ann., 24, 454 (1885). ⁴ M. Bodenstein, Zs. phys. Chem., 100, 68 (1922).

Таблица 1

Давление диссоциации соединения $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ с двуокисью азота (мм)

	283,2 °К	292,2 °К	295,2 °К	298,2 °К
$P_{\text{общ.}}$	103,0	215,0	280,0	343,0
$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	59,1	122,7	161,3	195,8

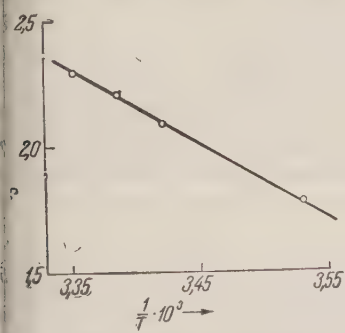


рис. 2. Изменение давления диссоциации соединения $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 1,5\text{N}_2\text{O}_4$ в зависимости от температуры

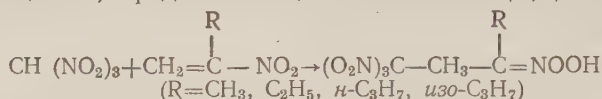
С. С. НОВИКОВ, К. К. БАБИЕВСКИЙ и И. С. КОРСАКОВА
СИНТЕЗ АЦИ-НИТРОАЛКАНОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 XI 1958)

В литературе опубликовано несколько примеров присоединения к нитроалкенам простейших моонитроалканов (^{1,2}) и 1,1-динитроэтана (³).

Мы предполагали, что тринитрометан будет реагировать с 2-нитроалкенами легче, чем другие нитроалканы, так как водород в нем обладает наибольшей подвижностью.

Оказалось, что если проводить реакцию тринитрометана с 2-нитроалкенами-1 в среде водного метанола при температуре ниже 0° и быстро выделять продукты реакции разбавлением реакционной смеси ледяной водой, то с почти количественным входом образуются белые кристаллические вещества, представляющие собой аци-1,1,1,3-тетранитроалканы:

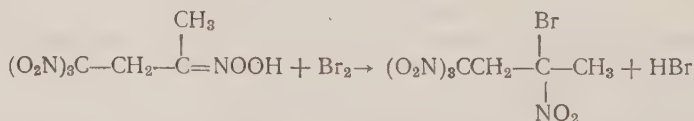


В настоящее время нет достоверных сведений о получении аци-формы алифатических нитроуглеводородов в свободном виде.

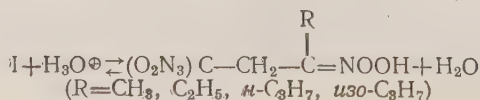
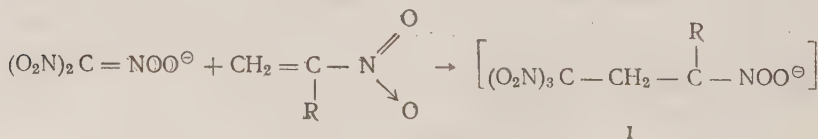
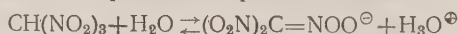
Строение синтезированных нами аци-нитросоединений подтверждается данными и.-к.-спектра, имеющего полосы поглощения 6,00 μ, характеризующие валентные колебания C = N связи в ацинитросоединениях (⁴), а также полосы поглощения 1604 и 1310 см⁻¹, относящиеся соответственно к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям тринитрогруппы (⁵). В спектрах отсутствуют полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям моонитрогруппы.

Полученные аци-1,1,1,3-тетранитроалканы дают характерные цветные реакции ацинитросоединений; так, эфирные растворы этих веществ окисляются в голубой цвет при действии хлористого ацетила (⁷) и в красный цвет при действии раствора хлорного железа (⁸); они могут длительно храниться при температуре сухого льда.

Аци-1,1,1,3-тетранитробутан быстро реагирует с бромом в эфирном растворе в отсутствие оснований с образованием 3-бром-1,1,1,3-тетранитробутана:



Образование аци-1,1,1,3-тетранитроалканов, как продуктов взаимодействия тринитрометана с 2-нитроалкенами-1, дает возможность предположить следующий механизм реакции присоединения:



1. Присоединение тринитрометана к 2-нитропропену. К раствору 4,5 г (0,03 г-моль) тринитрометана в 10 мл метанола, охлажденному до -5° , прибавляли по каплям вначале 2,0 г (0,023 г-моль) 2-нитропропена, а затем 2 мл ледяной воды. Смесь перемешивали 10 мин. при 0° и разбавляли 20 мл ледяной воды. Выделившиеся кристаллы быстро отфильтровывали, промывали ледяной водой, хорошо отжимали и сушили в вакуумэксикаторе над фосфорным ангидридом. Выход 5,2 г (95% от теоретич.). Аци-1,1,1,3-тетранитробутан представляет собой бесцветные кристаллы, т. разл. $91-91,5^{\circ}$.

Найдено %: C 20,98; 20,77; H 2,68; 2,64; N 23,73; 23,5
 $C_4H_6N_4O_8$. Вычислено %: C 20,20; H 2,54; N 23,64

Соединение при комнатной температуре разлагается через 2—3 часа, елеенея и превращаясь с выделением окислов азота в бурую смолу.

И.к. спектр (10% суспензия в вазелиновом масле при 0° , cm^{-1}): 1670 (средн.)—C=N—; 1604 (сильн.), 1310 (сильн.)-тринитрогруппа.

Аналогично получены:

аци-1,1,1,3-тетранитропентан. Выход 99%, т. разл. $70,5-71^{\circ}$.

Найдено %: C 23,70; 23,35; H 3,49; 3,20
 $C_5H_8N_4O_8$. Вычислено %: C 23,90; H 3,22

аци-1,1,1,3-тетранитрогексан. Выход 81,2%, т. разл. $85-85,5^{\circ}$.

Найдено %: C 26,74; 26,78; H 3,75; 3,86; N 20,58; 20,69
 $C_6H_{10}N_4O_8$. Вычислено %: C 27,05; H 3,79; N 21,04

аци-1,1,1,3-тетранитро-4-метилпентан. Выход 86,7%, разл. $93-93,5^{\circ}$.

Найдено %: C 27,20; 27,30; H 3,78; 3,85; N 20,70
 $C_6H_{10}N_4O_8$. Вычислено %: C 27,05; H 3,79; N 21,04

2. Получение 3-бром-1,1,1,3-тетранитробутана. К раствору 6,0 г (0,025 г-мол) аци-1,1,1,3-тетранитробутана в 50 мл сухого эфира при 10° прибавляли по каплям раствор 4,4 г (0,027 г-мол) брома в 10 мл пороформа. Смесь перемешивали 30 мин. при 20° и удаляли растворители спарением в небольшом вакууме. Кристаллический остаток промывали на фильтре водой, отжимали и сушили в вакуумэксикаторе.

Выход 3-бром-1,1,1,3-тетранитробутана 6,8 г (86,2% от теории), т. пл. $3-68,2^{\circ}$ (из гексана).

Найдено %: C 15,39; 15,64; H 1,68; 1,78; Br 25,20; 25,27
 $C_4H_4N_4O_8Br$. Вычислено %: C 15,17; H 1,59; Br 25,20

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 12 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Lambert, H. Piggott, J. Chem. Soc., 1947, 1488. ² C. T. Bahner, T. Kite, J. Am. Chem. Soc., 71, 3597 (1949). ³ H. Shechter, L. Zeldin, J. Am. Chem. Soc., 73, 1276 (1951). ⁴ J. P. Freeman, K. S. McCallum, J. Org. Chem., 21, 472 (1956). ⁵ H. E. Zimmerman, T. E. Newins, J. Chem. Soc., 79, 6559 (1957). ⁶ J. P. Mathieu, D. Massignon, Ann. Phys., 16, 5 (1941). ⁷ A. Hantzsch, C. W. Schultze, Ber., 29, 2252 (1896). ⁸ М. Ковалов, Ber., 28, 1851 (1895).

А. Н. РОДИОНОВ, В. Н. ВАСИЛЬЕВА, Т. В. ТАЛАЛАЕВА, Д. Н. ШИГОРИН,
Е. Н. ГУРЬЯНОВА и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЛИТИЕВАЯ СВЯЗЬ, ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Ранее нами было обнаружено (¹) явление образования межмолекулярной литиевой связи типа $\text{—}\overset{-\delta}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{+\delta}{\text{Li}}\dots\overset{-\delta}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{+\delta}{\text{Li}}$ (I) и $\text{R—O—Li}\dots\text{O—Li}$ (II).

Литиевая связь, так же как и водородная, представляет собой вторичную химическую связь (²).

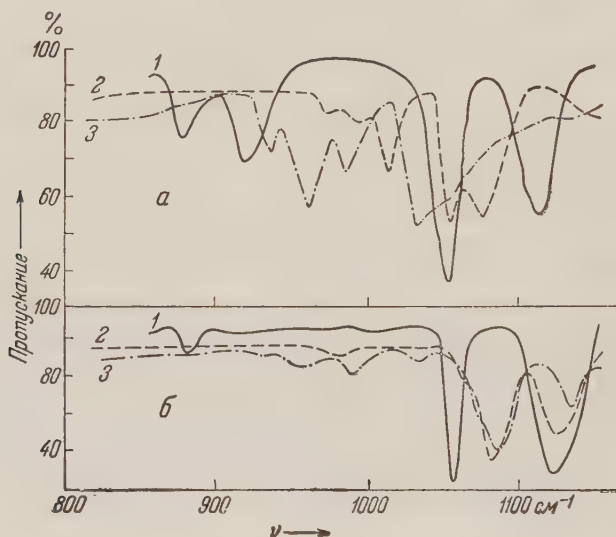


Рис. 1. И.-к. спектры растворов литийорганических соединений в гексане при разных концентрациях. 1 — этиллитий: а — 0,6 N, б — 0,27 N; 2 — *n*-пропиллитий: а — 0,53 N, б — 0,27 N; 3 — *n*-бутиллитий: а — 0,68 N; б — 0,20 N

На основании изучения инфракрасных спектров поглощения литийорганических соединений был подробно исследован первый тип (I) литиевой связи. Было найдено, что частоты колебаний свободных групп C—Li лежат в области $1050\text{—}1130\text{ см}^{-1}$, а частоты групп $\text{C—Li}\dots$, участвующих в образовании комплексов посредством литиевой связи, смещены в область длинных волн и достигают значения 875 см^{-1} . Величина смещения частот групп $\text{C—Li}\dots$ зависит от прочности литиевой связи в комплексе. В свою очередь, прочность литиевой связи определяется, при прочих равных условиях, величиной межмолекулярного расстояния (a) $\text{Li}\dots\text{C}$. Для такого типа вторичных химических связей межмолекулярное расстояние не должно превышать $2,7\text{—}3,0\text{ Å}$. По-видимому, расстояние (a), прочность литиевой

вязи, а следовательно, и величина смещения частот групп C—Li... будут ависеть от длины и строения углеводородного радикала.

С целью изучения этой зависимости в настоящей работе были исследованы нфракрасные спектры соединений Alk — Li с различной длиной цепи ра-икала в гексановых растворах при различных концентрациях. Получен-ые результаты приведены в табл. 1 и рис. 1 и 2.

Таблица 1

Частоты колебаний групп C—Li и C—Li... в см⁻¹

C ₂ H ₅ Li		n-C ₃ H ₇ Li			n-C ₄ H ₉ Li		
0,6 N	0,2 N	0,53 N	0,27 N	0,16 N	0,68 N	0,32 N	0,16 N
375 (ср.)	875 (сл.)	970 (сл.)	975 (сл.)	975 (о. сл.)	935 (ср.)	935 (сл.)	
915 (сл.)	—	995 (сл.)	—	—	962 (с.)	962 (ср.)	960 (сл.)
1052 (с.)	1056 (с.)	1012 (ср.)	—	—	988 (ср.)	988 (ср.)	992 (сл.)
1112 (ср.)	1116 (с.)	1052 (с.)	—	—	1032 (с.)	1032 (с.)	1033 (сл.)
		1075 (с.)	1082 (с.)	1084 (ср.)	1054 (с.)	1053 (ср.)	
			1130 (с.)	1130 (ср.)		1064 (ср.)	1087 (с.)
							1138 (ср.)
n-C ₅ H ₁₁ Li			n-C ₁₂ H ₂₅ Li			n-C ₁₆ H ₃₃ Li	
0,75 N	0,32 N	0,2 N	2 N	0,55 N	0,3 N	0,52 N	0,25 N
916 (с.)	917 (ср.)	930 (сл.)	923 (с.)	—		1090 (с.)	1091 (с.)
1008 (с.)	1008 (ср.)	992 (ср.)	1050 (с.)	—			
1053 (с.)	1052 (ср.)	1063 (ср.)	1069 (с.)	—			
	1082 (ср.)	1086 (с.)		1092 (с.)	1094 (ср.)		
	1138 (сл.)	1138 (ср.)					

Примечание. Обозначения интенсивностей полос: с.— сильная, ср.— средняя, сл.— слабая, о. сл.— очень слабая.

Анализ спектров в области частот колебаний групп C—Li и C—Li... показывает, что по мере возрастания длины цепи радикала от C₂H₅ до -C₅H₁₁, при концентрациях 0,5—0,7 N, наблюдается постепенное смещение частот групп C—Li... в сторону более коротких длин волн (от 875 см⁻¹ до 1000 см⁻¹) (рис. 1а и 2а). В растворах с более низкими концентрациями (0,2—0,3 N) происходит увеличение интенсивности полос колебаний свободных групп C—Li (1050—1130 см⁻¹) и резкое снижение (почти до нуля) интенсивностей полос C—Li... (рис. 1б и 2б). Причем распад комплексов, образованных посредством литиевой связи, по мере роста длины радикалов, начинается при более высоких концентрациях. Особенно ярко это наблюдается для соединений n-C₁₂H₂₅Li и n-C₁₆H₃₃Li, у которых даже при высоких концентрациях (0,5 N) не наблюдается полос заметной интенсивности в области колебаний групп C—Li... (табл. 1 и рис. 2 а).

Таким образом, из экспериментальных данных видно, что величина смещения частот колебаний групп C—Li... (а следовательно, и прочность литиевой связи в комплексах) действительно падает с ростом длины цепи радикала, по-видимому, из-за возрастания межмолекулярного расстояния (1), увеличения сил отталкивания, стерических препятствий. Кроме того, величина смещения частот колебаний групп C—Li... зависит от характера строения комплекса (циклический или линейный), изменяющегося в свою очередь с длиной радикала. По-видимому, с ростом длины цепи вероятность образования циклических комплексов посредством литиевой связи должна уменьшаться, а возможность образования линейных комплексов — расти. Ранее мы предположили (1), что область частот колебаний групп C—Li... циклических комплексов типа димеров находится около 875 см⁻¹, а типа

гексамеров около $915\text{--}935\text{ см}^{-1}$. В области же $960\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ могут жать частоты колебаний линейных комплексов. Однако указанные области частот, принадлежащих различным типам комплексов, могут перекрываться в зависимости от концентрации раствора и природы растворителя.

Следующей задачей настоящей работы являлось изучение влияния разования литиевой связи на полярные свойства литийорганических соединений в зависимости от длины цепи радикала, концентрации раствора, природы растворителя и от характера строения комплекса. С этой целью нами были измерены дипольные моменты литийорганических соединений жирного ряда.

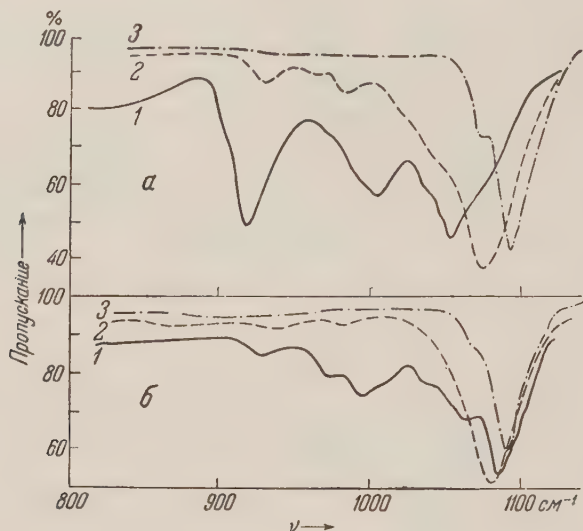


Рис. 2. И.-к. спектры растворов литийорганических соединений в гексане при разных концентрациях. 1 — *n*-амиллитий; а — 0,75 *N*; б — 0,20 *N*; 2 — *n*-додециллитий; а — 0,55 *N*; б — 0,3 *N*; 3 — *n*-цетиллитий; а — 0,52 *N*; б — 0,25 *N*

При исследовании гексановых растворов этил-, *n*-бутил и *n*-амиллития оказалось, что ход зависимости диэлектрической постоянной от концентрации прямолинеен для низких концентраций (0,08—0,4 мол.%) и отклоняется от прямолинейности при повышении концентрации (0,4—3,0 мол.%). Отсюда следует, что при низких концентрациях в гексановых растворах имеем дело с мономерными молекулами и полученное нами значение дипольного момента 1,15—1,20 D относится к мономеру (т. е. к электрическому моменту связи C—Li), в то время как отклонение от прямолинейности при повышении концентрации говорит о наличии ассоциации; это хорошо согласуется с данными инфракрасных спектров.

Нами установлено, что дипольный момент этиллития в бензоле в интервале концентраций 0,08—0,43 мол.% остается постоянным и равен 0,87 D*; это находится в согласии с данными инфракрасных спектров, которые показали, что этиллитий в бензоле действительно образует комплексы, средством литиевой связи, устойчивые во всей исследованной области концентраций. Изменение дипольного момента комплекса, связанное с образованием литиевой связи, в основном обязано ее влиянию на характер ориентации диполей относительно друг друга. Поэтому образование циклических комплексов и особенно типа «квадруполей» должно приводить к уменьшению дипольного момента, что, по-видимому, имеет место в растворах этиллития в бензоле.

* Роджерс и Броун получили для этиллития в бензоле дипольный момент = 0,86 D

С увеличением длины радикала R количество ассоциированных молекул в растворе гексана уменьшается, а соответствующие им частоты сдвигаются в сторону коротких волн; низкая частота групп C—Li... в области 75 см^{-1} наблюдается только у этиллития, в то время как в растворах соединений начиная с додециллития (в исследованной области концентраций) вообще не наблюдаются частоты, относящиеся к ассоциированным молекулам.

Эти результаты еще раз подтверждают правильность принятого нами ранее⁽¹⁾ отнесения наблюдаемых полос групп C—Li и основанного на сопоставлении спектров паров и кристаллов метил- и этиллития.

Таким образом, из изложенного следует, что как в бензольных, так и в гексановых растворах молекулы алкиллития ассоциированы. При этом характер ассоциатов зависит как от природы растворителя, так и от строения радикала. Литиевая связь оказывает сильное влияние на изменение частот колебаний групп C—Li и дипольные моменты комплексов; при этом изменения частот и дипольных моментов зависят от длины радикала, концентрации растворов, а также от природы растворителя.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
29 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кошечков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 1, 120; Изв. АН СССР, сер. физ., № 9, 1110 (1958); ДАН, 123, 113 (1958). ² Д. Н. Шигорин, Проблемы физической химии, 1, 173 (1958). ³ T. Brown, M. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 79, 1859 (1957).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. МАМЕДАЛИЕВ и С. М. АЛИЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ПИРОЛИЗА НЕФТИ

В связи с широким развитием производства синтетического каучука, пластических масс, искусственного волокна, моющих средств и других продуктов нефтехимического синтеза проблема промышленного получения бензола, толуола и ксилолов приобретает исключительно важное значение.

Производство упомянутых углеводородов на базе процессов каталитического риформинга узких бензиновых фракций, несмотря на широкое развитие за рубежом, является громоздким и имеет ряд ограничений⁽¹⁻³⁾. В силу этого разработка более рациональных процессов получения низкомолекулярных ароматических углеводородов приобретает важное практическое значение.

На примере каталитической переработки смеси различных нефтяных дистиллатов с бензолом⁽⁴⁻⁹⁾ было показано, что при этом над алюмосиликатами происходит глубокая ароматизация углеводородов исходных нефтяных дистиллатов.

В настоящем сообщении приводятся основные результаты исследования по каталитической ароматизации дистиллатов термического крекинга в присутствии толуола и сырой толуольной фракции пиролизного производства.

В качестве исходного сырья были использованы прессдистиллат, керосин и флегма бакинского завода термического крекинга.

Прессдистиллат выкипал в пределах 30—199,5°. Йодное число было 82,5. Весовое содержание непредельных углеводородов в нем ~33%, парафиновых и нафтеновых ~62%, ароматических 5—6%.

Крекинг-керосин выкипал в интервале 121—279°, d_4^{20} 0,8120; йодное число 50,5. Содержание непредельных углеводородов 31%, ароматических 6,4%, нафтеновых 16,9%, парафиновых 45,6 вес %. Начало кипения крекинг-флегмы было 150°. Выход фракции до 320° 23,4%. Основная часть флегмы (76,6%) представляли более высокомолекулярные углеводороды, выкипающие выше 320°; удельный вес 0,9260; сульфорируемость 75,6%, йодное число 25,9.

В качестве второго компонента смеси был использован толуол (пределы кипения 110—111,2°; n_D^{20} 1,4973; d_4^{20} 0,8665; сульфорируемость 100%, бромное число 0,16) и сырая толуольная фракция пиролизного завода, которая выкипала в пределах 89,5—142,5°; d_4^{20} 0,8529; n_D^{20} 1,488; йодное число 67,8; сульфорируемость 100%. Содержание ароматических углеводородов 73,2%, непредельных 26,8 вес %.

Опыты проводились на лабораторной установке проточного реактора. Было изучено влияние различных факторов и установлены оптимальные значения параметров ксилольного режима процесса.

Весовое соотношение крекинг-дистиллата и толуола в исходной смеси было 1 : 2. В качестве катализатора были использованы синтетические алюмосиликаты бакинских и грозненских катализаторных фабрик.

Каталитическая переработка смеси прессдистиллата, керосина или флегмы термического крекинга с толуолом сопровождается глубокой ароматизацией углеводородов исходного дистиллата. Выход бензола, ксилолов, аллароматического компонента (149—180°) и легкого бензина, выкипающего до 76°, в зависимости от состава исходного сырья колеблется в пределах 16—20; 29—44; 17—30 и 2—16% на крекинг-дистиллат. Расход толуола на общее количество полученных ароматических углеводородов при этом меняется в интервале от 25 до 45 вес. %. Выход кокса составляет 3,1—4,5%, газа 4,1—4,4%.

Более значительные результаты были получены при переработке смеси упомянутых выше крекинг-дистиллатов с сырой толуольной фракцией пиролизного производства. Характеристика полученных катализаторов их ароматических фракций приведена в табл. 1, 2.

Таблица 1

Характеристика продуктов каталитической переработки смеси дистиллатов термического крекинга и сырой толуольной фракции пиролиза.
(Условия: температура 525°, давление 15 атм., скорость 0,5 час⁻¹)

Фракционный состав продукта	Крекинг-керосин: толуольная фрак- ция (несорое отношение 1 : 2)		Катализат (опыт 71)		Крекинг-флегма: толуольная фрак- ция (весовое отношение 1 : 2)		Катализат (опыт 72)	
	выход фр. в вес. %	n_D^{20}	выход фр. в вес. %	n_D^{20}	выход фр. в вес. %	n_D^{20}	выход фр. в вес. %	n_D^{20}
	Нач. кип. 78,0°		Нач. кип. 32,0°		Нач. кип. 79,5°		Нач. кип. 32,5°	
До 50°	—	—	2,24	1,3750	—	—	1,94	1,3745
50—76	—	—	2,70	1,4238	—	—	2,80	1,4229
76—78	—	—	0,40	1,4689	—	—	0,50	1,4676
78—83	1,10	1,4826	12,20	1,4813	1,05	1,4825	15,40	1,4881
83—88	1,30	1,4848	0,40	1,4710	1,22	1,4851	0,43	1,4764
88—95	1,52	1,4856	0,53	1,4665	1,48	1,4858	0,53	1,4675
95—103	2,75	1,4854	0,45	1,4658	2,44	1,4863	0,50	1,4674
103—108	1,54	1,4861	0,30	1,4723	1,01	1,4864	0,46	1,4728
108—113	37,42	1,4866	34,00	1,4923	39,85	1,4884	35,80	1,4933
113—118	0,95	1,4758	0,48	1,4825	0,98	1,4816	0,45	1,4895
118—125	0,84	1,4751	0,40	1,4812	1,00	1,4796	0,42	1,4878
125—132	1,45	1,4695	0,43	1,4832	1,52	1,4784	0,46	1,4864
132—136	2,27	1,4821	0,48	1,4800	2,75	1,4798	0,51	1,4869
136—144	6,05	1,4899	16,75	1,4913	7,57	1,4895	15,60	1,4916
144—149	1,32	1,4860	0,58	1,4904	0,95	1,4900	0,56	1,4919
149—160	2,10	1,4715	4,30	1,4875	1,91	1,4901	2,40	1,4935
160—165	2,80	1,4518	1,70	1,4865	1,20	1,4915	1,25	1,4969
165—175	1,24	1,4496	3,41	1,4842	1,10	1,4926	6,60	1,4979
175—180	2,10	1,4441	1,65	1,4800	0,90	1,4918	1,30	1,4987
180—185	1,85	1,4443	5,15	1,4770	0,80	1,4917	2,82	1,4995
35 — конец отгона	20,60	1,4555	4,00	1,4769	6,00	1,4919	2,64	1,4984
конец отгона, °С	248,0		202,0		222,0		205,0	
общий выход, %	89,2		92,55		73,76		93,38	
остаток, %	10,0		6,9		25,8		5,61	
потери, %	0,8		0,55		0,44		1,01	
материальный ба- ланс вес. %								
катализат	—		90,0		—		89,0	
газ	—		5,0		—		5,1	
кокс	—		3,4		—		4,7	
потери	—		1,6		—		1,2	

В ходе процесса происходит глубокая стабилизация непредельных углеводородов и йодное число продукта снижается от 55—70 до 0,2—0,3. Выход бензольной, толуольной и ксилольной фракций при переработке смеси крекинг-керосина и крекинг-флегмы с толуольной фракцией

Таблица 2

Характеристика сырья, катализаторов и их основных ароматических фракций

Характеристика продукта	Крекинг- керосин: толуольная фракция (весовое отно- шение 1 : 2)	Катализат (оп. № 71)	Крекинг- флегма: толуольная фракция (весовое отно- шение 1 : 2)	Катализат (оп. № 72)
d_4^{20}	0,8244	0,8321	0,8804	0,8831
n_D^{20}	1,4699	1,4790	—	1,4801
Сульфидируемость, %	80,1	88,5	89,6	92,0
Йодное число	64,4	0,3	55,0	0,2
Фракция 78—83°				
Выход, вес. %	1,1	12,2	1,05	15,4
d_4^{20}	—	0,8450	—	0,8537
Сульфидируемость, %	—	88,6	—	92,6
Бромное число	—	0,08	—	0,09
Фракция 108—113°				
Выход, вес. %	37,42	34,0	39,85	35,8
d_4^{20}	0,8478	0,8610	0,8486	0,8623
Сульфидируемость, %	98,8	96,9	100,0	98,8
Бромное число	34,4 *	0,08	35,2 *	0,0
Фракция 136—144°				
Выход, вес. %	6,05	16,75	7,57	15,6
d_4^{20}	0,8501	0,8600	0,8500	0,8604
Сульфидируемость, %	100,0	95,6	100,0	96,2
Бромное число	70,6 *	0,0	69,6 *	0,0

* Йодное число.

Таблица 3

Материальный баланс процесса

Наименование продукта	Смесь I — II		Смесь I — III	
	Взято, вес. %	Получено, вес. %	Взято, вес. %	Получено, вес. %
Сырье:				
I. Крекинг-керосин	33,3	—	—	—
II. Крекинг-флегма	—	—	33,3	—
III. Сырая толуольная фракция	66,7	—	66,7	—
Продукты:				
Стабильная высокоарома- тизированная фракция (н. кип. — 205°)	—	83,5	—	84,0
В том числе:				
легкий бензин до 76°	—	4,5	—	4,3
бензол	—	11,1	—	13,9
толуол	—	30,9	—	32,8
ксилолы	—	15,2	—	14,1
алкилароматический ком- понент бензина	—	22,5	—	18,9
фракция выше 205°	—	6,1	—	5,1
газ	—	5,0	—	5,1
кокс	—	3,4	—	3,7
потери	—	2,0	—	2,1
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

и катализат составляет 12—15; 34—36 и 16—17 вес. %. Сульфидность бензольной фракции колеблется в пределах 88,6—92,6%, толуольной 97—99% и ксилольных 95,6—96,2%. Выход катализата равен ~90%, газа 5,0—5,1% и кокса 3,4—4,7%.

Исследование полученных ксилольных фракций показало присутствие в них 19—22% параксилола, 35—41% метаксилола, 27—31% ортоксилола 6—10% этилбензола и около 3—4% предельных углеводородов.

В табл. 3 приведены данные материального баланса процесса.

Эти данные показывают, что процесс каталитической переработки продуктов термического крекинга и пиролизного производства имеет ряд преимуществ и его практическое применение позволит увеличить ресурсы бензола и низкомолекулярных алкилбензолов.

Поступило
13 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. P. Guthrie, *Petroleum Processing*, № 8, 1159 (1955). ² Технологические схемы процессов переработки нефти в США, 1956. ³ В. И. Каржев, Д. И. Орочко, И. Хейфец, *Тр. ВНИИГИ*, в. 2, 1950. ⁴ Ю. Г. Мамедалиев, З. Г. Зулъгаров и др., *Изв. АН АзербССР*, № 4 (1951). ⁵ D. Beuler, D. Stepenop, F. Shuman, *Ind. Eng. Chem.*, 47, № 4, 740, IV (1955). ⁶ Г. М. Мамедалиев, *Каталитическая переработка нефтяных дистиллатов при низких давлениях*, Докладская диссертация, Инст. нефти АН СССР, М., 1954. ⁷ Г. М. Мамедалиев, *Регистр. Гостехники*, № 423—50—1. ⁸ Г. М. Мамедалиев, *Регистр. Гостехники*, № 424—50—1. ⁹ Г. М. Мамедалиев, Г. Н. Сулейманов, *Регистр. Гостехники*, № 412—50—1.

Л. Г. БОЛХОВИТИНОВ

К ТЕОРИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЗРЫВА УДАРОМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 XII 1958)

Многими исследователями было показано, что взрывчатое разложение навески взрывчатого вещества, подвергнутой какому-либо механическому воздействию, например удару, начинается в отдельных местных очагах размером 10^{-3} — 10^{-5} см, из которых оно затем распространяется по всей массе. Причиной интенсивного ускорения химической реакции может быть только повышение температуры, вызванное переходом механической энергии удара в тепловую. Местные разогревы вещества при совершении такой работы могут происходить поэтому либо за счет трения частиц в. в. между собой и окружающими телами, либо при пластической деформации. Предположение Боудена ⁽¹⁾, что локальные перегревы возникают в местах газовых включений, сжимающихся при ударе, неверно, так как сжатие очень маленького воздушного пузырька в обычных условиях испытывает релаксацию изотермически. Для доказательства сравним время теплового релаксационного τ воздушного пузырька размером d с временем удара. Так как $\tau = d^2/\chi$, где χ — коэффициент температуропроводности воздуха, равный $0,2 \text{ см}^2/\text{сек}$, то при $d = 10^{-4}$ см получаем $\tau = 5 \cdot 10^{-8}$ сек., и время удара, а следовательно, и сжатия, равное примерно 500 мксек , в 10 000 раз больше времени тепловой релаксации пузырька. Чтобы начавшееся в отдельном

очаге разложение не затухло, размер очага и его температура должны иметь определенную величину. Франк-Каменецким ⁽²⁾ была найдена связь между критическим размером d_* и температурой T_* , которая дается простым соотношением

$$\frac{d_*^2 Q E z e^{-E/RT_*}}{\kappa R T_*^2} = \delta,$$

где Q — тепловой эффект реакции на единицу объема, E — энергия активации, z — предэкспоненциальный множитель, κ — коэффициент температуропроводности, а $\delta=3$ для сферического очага. Зная значения этих величин, можно для любого заданного размера вычислить соответствующую критическую температуру. Для расчета критической температуры очагов различных размеров были использованы значения энергии активации, полученные А. И. Сербиновым в результате обобщения большого количества опытов по термическому разложению вв. Эти значения энергии активации вместе с результатами расчетов даны в табл. 1. Величина z по Сербинову одинакова для всех веществ и равна $10^{13,6}$.

Как видно из табл. 1, T_* больше, чем температура плавления вещества. Поэтому нагрев вещества, по какому бы механизму он ни осуществлялся,

Таблица 1

Критические температуры для очагов различных размеров

Вещество	Т. пл., °C	E, кал/моль	d=10 ⁻⁵ см 10 ⁻⁴ см 10 ⁻³ см		
			т-ра, °C		
Тэн	141	32000	440	300	210
Гексоген	204	34000	490	340	240
Тетрил	129	35000	530	360	260
Тротил	81	48000	860	720	470

олжен происходить одновременно со всесторонним сжатием, причем величина нормального напряжения должна быть такой, чтобы $T_{пл} \geq T_*$, так как в противном случае подводимая к веществу энергия пойдет на плавление вещества. Зависимость точки плавления от приложенного давления

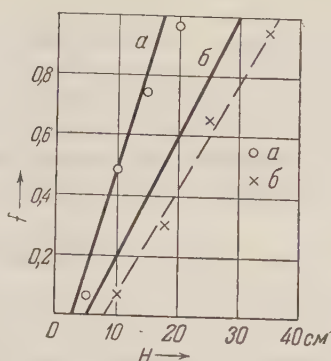


Рис. 1. Сравнение расчетной вероятности взрыва тэна (а) и тетрила (б) с опытными данными (экспериментальные точки соединены пунктиром)

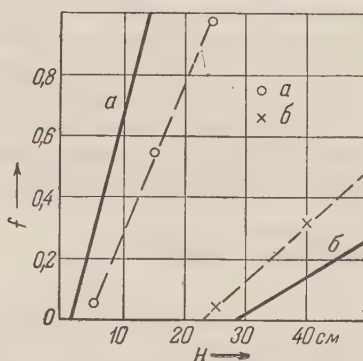


Рис. 2. Сравнение расчетной вероятности взрыва гексогена (а) и тротила (б) с опытными данными (экспериментальные точки соединены пунктиром)

зучалась Бриджменом. Для анилина, бромформа, бензола и нитробензола он нашел ^(3,4), что повышение точки плавления этих жидкостей примерно одинаково и составляет приблизительно $0,02^\circ$ на атмосферу. Предполагая, что повышение точки плавления в в. в. будет таким же, найдем, что необходимое напряжение равно $\sigma_* = (T_* - T_{пл})/0,02$.

Энергия образования горячей точки ничтожно мала из-за малости ее размеров по сравнению с упругой энергией роликов, когда в слое в. в. достигается высокое давление, необходимое для появления горячего очага с температурой T_* . Возникновение горячей точки — явление случайное, подчиняющееся статистическим закономерностям, о которых нам пока ничего неизвестно. Поэтому мы можем только предположить, что если при ударе давление в слое в. в. достигает величины, при которой возможно появление эффективных, т. е. незатухающих, очагов размером 10^{-5} см, то вероятность взрыва близка к единице. Обычно опыты проводятся с порошкообразным в. в. размер частиц которого равен по порядку 10^{-3} см. Считая, что максимальный размер горячей точки задается размерами самой частицы в. в. мы можем предположить, что когда при ударе достигается давление, при котором возможно появление эффективной горячей точки размером 10^{-3} см, то вероятность взрыва делается отличной от нуля.

Максимальное давление, развиваемое при ударе на копре, можно оценить следующим простым способом. Так как площадь поперечного сечения роликов примерно на два порядка меньше площади ударника, то можно предположить, что в момент остановки груза вся упругая энергия сосредоточена в роликах. Эта энергия затем переходит в кинетическую энергию груза, и высота отскока определяется этой энергией. Поэтому мы можем считать максимальное напряжение в роликах равным

$$\sigma_m = (2ePHE/V)^{1/2},$$

Таблица 2

Вещество	$f = 0$		$f = 1$	
	σ_0 , кг/см ²	H_0 , см	σ_1 , кг/см ²	H_1 , см
Тэн	3000	2,5	15000	17
Гексоген	1800	1,5	14300	15
Тетрил	6500	5,1	20000	30
Тротил	19500	29,0	39000	110

где P — вес груза, H — высота падения груза, e — коэффициент восстановления копра, E — модуль Юнга материала роликов и V — их объем. Из условия $\sigma_m = \sigma_*$ мы можем определить область изменения вероятности взрыва f при увеличении высоты падения груза. Результаты подсчета граничных высот падения, между которыми $0 \leq f \leq 1$, для груза весом 10 кг и стандартных роликов при e , равном 0,5, даны в табл. 2 и на рис. 1 и рис. 2, на которых граничные точки соединены прямыми. На тех же графиках представлены экспериментальные кривые частоты, полученные В. Н. Колосовым. Сравнение полученных нами условных «кривых частоты» с экспериментальными данными показывает, что среди всех факторов, определяющих вероятность взрыва при испытании в.в. на копре, достигаемое при ударе давление имеет не меньшее значение, чем условия течения вещества.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
13 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. П. Боуден, А. Д. Иоффе, Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах, ИЛ, 1955. ² Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947. ³ P. W. Bridgman, Phys. Rev., 3, 126, 153 (1914). ⁴ P. W. Bridgman, Phys. Rev., 6, 1, 94 (1915).

А. В. БОНДАРЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМОВ
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 24 XII 1958)

Нагревание кремнеземов до температур выше 300°C , особенно в вакууме, приводит к постепенному удалению с их поверхности значительных количеств так называемой «структурной» воды. Относительно характера элементарных процессов, происходящих при этом в поверхностном слое кремнезема, еще нет окончательных суждений. Имеются лишь предположительные схемы (¹⁻⁴), описывающие структурные изменения поверхности безводных кремнеземов. Также остается неясным, является ли H_2O , адсорбируемая обычно макроскопически, первичным и единственным веществом, покидающим кремнезем при нагревании. Например, в теории строения поверхности кремнеземов, развиваемой в (³), предполагается, что при дегидратации силикагеля вместе с H_2O могут удаляться протоны и H_3O^{+} ионы.

Применение масс-спектрального анализа позволяет решить вопрос о природе компонент газовой фазы, освобождающейся при нагреве адсорбентов. В частности, наличие там положительно заряженных частичек может быть обнаружено без труда с помощью этого метода.

Термическая дегидратация кремнеземов исследовалась на масс-спектрометре МС-4. С помощью ионоисточника с горячим анодом, без применения вынужденной ионизации, производились поиски положительных ионов, возможно, образующихся при дегидратации естественным образом. В качестве горячего анода использовалась вольфрамовая спираль, внутрь которой вкладывался цилиндр из спрессованного силикагеля, весом 40—50 мг.

Основные эксперименты с масс-спектральным анализом нейтральных десорбирующихся компонент были проведены с «газовым» ионоисточником, в котором вводимый извне газообразный объект подвергается ионизации электронным пучком. Значительные количества (2—10 г) кремнеземов нагревались электропечью вне масс-спектрометра, в кварцевой трубке, подсоединенной к вспомогательной высоковакуумной установке. Через систему соединительных трубок и дозирующий вентиль образующиеся на нагревательной установке газы могли поступать в ионоисточник. При этом имела возможность попутного вымораживания отдельных компонент (например H_2O) или посторонних летучих веществ.

После достижения необходимой температуры нагрева кварцевой трубки откачка ее прекращалась, и по истечении определенного промежутка времени производилось измерение ионных токов различных компонент газотделения. При переходе от одной температуры к другой объем с адсорбентом каждый раз откачивался. Температура кварцевой трубки измерялась термомпарой.

Объектами исследования являлись два образца тонко размолотого порошка кристаллического кварца, приготовленные в различное время и обладавшие удельной поверхностью 35,8 и $8\text{ м}^2/\text{г}$, и три разновидности силикагеля К-2, КСК-2, КСК-3). Их адсорбционные характеристики приведены в (⁵⁻⁶).

В процессе исследования выяснилась необходимость особенно тщательной очистки кремнеземов. Обычно применяемая процедура очистки, как оказалось, не гарантирует полного отсутствия посторонних веществ, главным образом органических соединений, а также CO_2 и окислов азота.

Перед началом опытов каждая навеска кремнезема подвергалась предварительному прогреванию до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение от полутора до 8 часов с одновременной откачкой до 10^{-5} мм рт. ст. С целью исключения «фона» во всех случаях производилось наблюдение масс-спектра атмосферы в камере прибора при нагревании спирали анода (без навески), а также масс-спектра газоотделения пустой кварцевой трубки, нагретой до 1000° .

Рабочий диапазон температур во всех опытах составлял $400\text{--}1000^\circ$. Масс-спектр в интервале от 1 до 50 м. е. снимался через $100\text{--}150^\circ$.

Интенсивность одинаковых масс-линий (величина ионного тока) сильно различалась в опытах с различными навесками даже одного и того же образца кремнезема. Поэтому наиболее правомерным являлось сопоставление относительного изменения интенсивности данной линии в пределах одной серии измерений.

Исследование дегидратации силикагеля К-2 в ионоисточнике с горячим анодом, с целью обнаружения заряженных частиц, дало отрицательные результаты. Какие-либо положительные ионы над нагретой поверхностью силикагеля отсутствовали вплоть до температур $900\text{--}1000^\circ$. При $\approx 1000^\circ$ был обнаружен слабый ток ионов с массами 23, 39 и 41, которые, как оказалось, появляются также и при нагревании спирали без навески и обусловлены термоионизацией натрия и калия, имеющихся в металле спирали в виде примеси.

Следовательно, проделанный таким образом масс-спектральный анализ позволяет сделать вывод об отсутствии самопроизвольного испускания ионов с поверхности силикагеля при термической дегидратации, во всяком случае в пределах чувствительности прибора МС-4. Можно утверждать, что образование ионов по крайней мере в отношении $1 : 10^5$ к числу десорбируемых нейтральных молекул H_2O , могло быть обнаружено. Тем самым, по-видимому, не подтверждаются предложенный в работе (3) механизм термической дегидратации и схема структуры поверхности обезвоженного силикагеля. Масс-спектр нейтральных компонент десорбирующейся газовой фазы оказался в случае всех кремнеземов сравнительно сложным. Кроме H_2O и не считая «осколочных» масс-линий (например OH), в масс-спектре обычно наблюдались линии CO_2 , N_2 и CO , в большинстве случаев O_2 , иногда H_2 , NO и других окислов азота, а также линии различных органических соединений. Что же касается линий, принадлежащих частицам SiO_2 , SiO , O_2 и O , возникающим как результат сублимации твердой фазы кремнезема, то, как известно из (7), они обнаруживаются в масс-спектре лишь при температурах около 1500° .

И абсолютное и относительное содержание веществ, представленных в масс-спектре дегидратации, сильно изменялось от пробы к пробе, а также в зависимости от температуры и времени нагрева. В результате многочисленных опытов было установлено, что за исключением H_2O и O_2 все остальные составляющие масс-спектра обусловлены побочными обстоятельствами, характеризующими процесс изменения структуры поверхности кремнезема. В частности наличие линий органических молекул, а также CO и CO_2 свидетельствует, по-видимому, о том, что адсорбенты в процессе сушки, хранения и т. п. с легкостью улавливали пары различных органических веществ десорбировавшихся и частично окислявшихся при дегидратации. Наибольшей интенсивностью эти составляющие обладали, как правило, в начале рабочего диапазона температур: при $400\text{--}600^\circ$, исчезая почти полностью при температурах выше 700° .*

* Общее содержание посторонних веществ в адсорбентах было сравнительно небольшим. По примерной оценке оно составляло для очищенных образцов десятки доли процента от количества «структурной» воды.

Выделение H_2O представлялось почти аналогичной картиной: максимальные количества были зарегистрированы в области $450\text{--}650^\circ$, с резким уменьшением до незначительной величины при температуре $750\text{--}800^\circ$, что вполне согласуется с данными, приведенными, например, в (4).

Что касается молекулярного водорода, на выделение значительных количеств которого при дегидратации кремнезёмов указывается в (4,6), то в нашем случае этот факт не нашел подтверждения. Появившийся в масс-спектре H_2 был, очевидно, вторичного происхождения, возникая в результате разложения молекул H_2O электронным ударом. При вымораживании H_2O из десорбируемых газов почти полностью исчезал также и H_2 .

Существенно новым в ходе дегидратации кристаллического кварца и двух разновидностей силикагеля (КСК-2 и КСК-3) оказалось выделение молекулярного кислорода в значительных количествах. Температурная зависимость этого процесса весьма заметно отличалась от зависимостей, наблюдавшихся для других составляющих масс-спектра. На рис. 1 изображены наиболее типичные кривые, иллюстрирующие эту зависимость для четырех образцов кремнезема. Кривые обладают двумя максимумами: в области $500\text{--}550^\circ$ и (в большинстве случаев) в области $900\text{--}950^\circ$, с резким снижением, иногда до полного исчезновения O_2 , в области $600\text{--}700^\circ$. Эффект выделения O_2 отличался достаточной воспроизводимостью, хотя относительная интенсивность его заметно изменялась в пробы к пробе, иногда значительно уменьшаясь в области того или другого максимума. В случае силикагеля КСК-3 отмечалось некоторое расхождение результатов: второй максимум или смещался в область температур $800\text{--}850^\circ$, или, наоборот, не определялся даже при температуре 950° .

Произведенное сопоставление удельного количества структурной воды исследованных образцов кремнезёмов с количеством выделяющегося в интервале температур $700\text{--}1000^\circ$ кислорода позволяет сделать вывод об отсутствии прямой связи между этими величинами.

В отношении выделения O_2 аномальным оказалось поведение силикагеля К-2. Несмотря на неоднократное повторение опытов, констатировать с уверенностью наличие O_2 в масс-спектре не удалось. Лишь следы O_2 в отдельных случаях наблюдались в области $400\text{--}700^\circ$, затем они исчезали и, возможно, появлялись только при температуре $\approx 1000^\circ\text{C}$. Во всяком случае можно утверждать, что если O_2 и выделяется силикагелем К-2, то в количестве на 2—3 порядка меньшем, чем другими кремнеземами.

Своеобразная температурная зависимость выделения O_2 может быть интерпретирована следующим образом. Кислород, появляющийся при средних температурах (1-й максимум), следует рассматривать как относительно

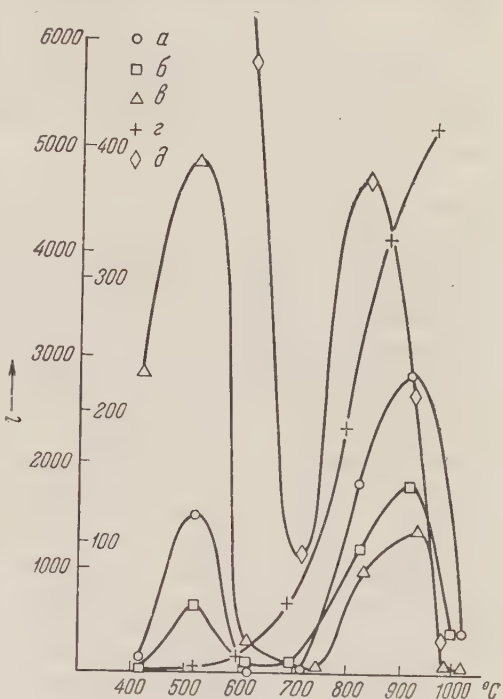


Рис. 1. По ординатам отложены относительные значения ионных токов O_2 , замеренных в одни и те же моменты времени, после достижения заданной температуры, и пропорциональных количеств выделенного кислорода. Масштаб справа оси ординат относится к кривым (а) и (б), масштаб слева — к остальным кривым. а — кварцевый порошок № 1; б — кварцевый порошок № 2; в — силикагель КСК-2, выделявший значительное количество NO ; г — силикагель КСК-3; д — силикагель КСК-3, выделявший большое количество NO .

слабо связанный с адсорбентом и имеющий постороннее происхождение. В ряде опытов было с определенностью замечено, что параллельно с выделением значительных количеств NO при 450—650° происходит резкое увеличение и первого максимума для O₂. В некоторых случаях наблюдалось отсутствие этого максимума, с плавным возрастанием кривой в области температур 450—900°. Отсюда напрашивается вывод, что кислород, освобожденный при средних температурах, по крайней мере частично возник в результате разложения окислов азота, удержанных адсорбентом после очистки. В пользу такого вывода говорит также и присутствие молекулярного азота в числе десорбируемых компонент, который тоже мог возникнуть из своих окислов. По-видимому, также CO и CO₂, частично образуясь в результате окисления органических соединений при обработке адсорбента парами азотной кислоты, полностью улетучивались с их поверхности только при нагревании.

Выделение O₂, происходившее при 700° и вплоть до 1000°, очевидно не может быть связано с какими-либо посторонними веществами. В этой области температур уже не наблюдались не только N₂ или NO, но даже H₂O появлялась лишь в незначительном количестве, тогда как выделение O₂ непрерывно нарастало, достигая весьма заметной величины. Очевидно здесь может идти речь о кислороде, связанном более прочно с поверхностью кремнезема, и процесс его освобождения в области высоких температур можно рассматривать как отражение каких-то изменений этой поверхности.

Следовательно, в качестве основного итога масс-спектрального исследования термической дегидратации кремнезема можно рассматривать эффект выделения «структурного» кислорода, с максимальной интенсивностью при 900—950°. Нижняя температурная граница этого процесса не установлена с достаточной четкостью из-за осложняющего действия загрязнения. Возможно, она находится около 600°.

Наблюдение выделения O₂ при термической дегидратации кремнезема сопровождается определенными трудностями в случае недостаточно очищенных препаратов. На окисление органических загрязнений может расходоваться значительное количество освобождающегося при нагревании кислорода, в результате чего будет наблюдаться усиленное выделение CO и CO₂ с одновременным уменьшением или даже исчезновением O₂. Возможно, этим объясняется наблюдавшееся в отдельных наших опытах почти полное отсутствие кислорода при средних температурах и уменьшение его количества при высоких. Как правило, в масс-спектре этих проб обнаруживались органические соединения в больших количествах.

Настоящая работа проводилась в сотрудничестве с Лабораторией поверхностных явлений Физического факультета МГУ в порядке комплексного исследования свойств адсорбентов.

За внимание и интерес к работе приношу благодарность чл.-корр. А. С. Предводителеву.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Сбсрн. Поверхностные химические соединения и их роль в процессах адсорбции, М., 1957, стр. 90. ² R. K. Iler, The Colloid Chemistry Silica and Silicates, N. Y., 1955. ³ W. A. Weyl, Research, 3, № 5, 230 (1950). ⁴ W. Stöber, Koll. Zs., 145, № 1, 17 (1956). ⁵ М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ЖФХ, 32, № 10, 2448 (1958). ⁶ М. М. Егоров, Т. С. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ЖФХ, 32, № 11 (1958). ⁷ R. F. Porter, W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 23, № 3, 216 (1955). ⁸ L. Miller, Koll. Zs., 142, № 2/3, 117 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЗАНСОХОВА, В. Д. ОРЕХОВ и М. А. ПРОСКУРНИН

О РОЛИ КИСЛОРОДА В РАДИОЛИТИЧЕСКОМ ОБЕСЦВЕЧИВАНИИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИНДИГОКАРМИНА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 20 XII 1958)

Радиолитическое обесцвечивание насыщенных воздухом водных растворов индигокармина имеет, по данным Монджини и Циммера⁽¹⁾, необычно высокий выход (14,7 мол/100 эв). Отсутствие заметного радиационно-химического эффекта в растворах, насыщенных азотом, привело этих исследователей к выводу, что в отношении данного вещества проявляется окислительная способность радикалов HO_2 (3 окислительных эквивалента), в то время как радикалы H и OH не оказывают на него никакого действия. Эти выводы Монджини и Циммера противоречат сложившимся представлениям о реакционной способности радикалов H и радикалов OH и HO_2 . Авторы настоящего сообщения дали целью выяснить роль кислорода в окислении индигокармина, пользуясь методом введения пряженных акцепторов⁽²⁻⁵⁾ и изменения мощности дозы и других факторов (давления кислорода, pH растворов). Методически работа сходна с ранее опубликованными, но необходимо отметить особую важность обеспечения чистоты реактивов для исследуемой системы. Краситель индигокармин подвергся двукратной перекристаллизации из воды, серная кислота — перегонке. Все растворы готовились на дистиллате.

Облучение не содержащих кислорода кислых растворов индигокармина ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) γ -лучами вызывает одновременно обратимое и необратимое обесцвечивание, соответствующее восстановлению и окислению красителя. Абсолютное значение и соотношение выходов этих двух процессов в сильной степени зависит от мощности дозы излучения (кривые 1 и 2, рис. 1). Резкое повышение значений выходов в узкой области низких мощностей доз ($< 1 \text{ г/сек}$), очевидно, связано с более благоприятными условиями для перестройки промежуточных продуктов превращения красителя в 5-изатинсульфовую кислоту⁽¹⁾ при окислении или лейкоосновании в случае восстановления. С ростом мощности дозы преобладающими становятся процессы комбинации промежуточных продуктов и радикалов, а общий эффект радиолитического обесцвечивания также несколько понижен ($G_{\text{газ}} = 0,5 \text{ мол/100 эв}$).

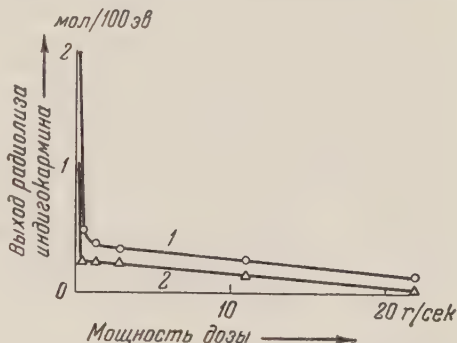


Рис. 1. Зависимость выхода обесцвечивания $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ растворов индигокармина (pH 1,1) в отсутствие кислорода от мощности дозы γ -излучения. 1 — изменение выхода восстановления красителя; 2 — изменение выхода окисления красителя

Как восстановление, так и окисление индигокармина может быть сенсibilизировано или подавлено с помощью различных добавок. Защитное действие по отношению к красителю проявляют вещества, способные вызывать восстановительные и окислительные продукты радиолиза.

Нами экспериментально установлено, что для растворов, насыщенных воздухом, такое защитное действие оказывают, например, ацетанилид, тиомочевина и ионы закиси железа, находясь в достаточно высоких концентрациях (порядка 0,01 М).

Введение в раствор индигокармина акцепторов окислительной компоненты продуктов радиолиза воды — бензола, муравьиной и щавелевых кислот и др. — увеличивает выход восстановления красителя с 0,1 мол/100 эв

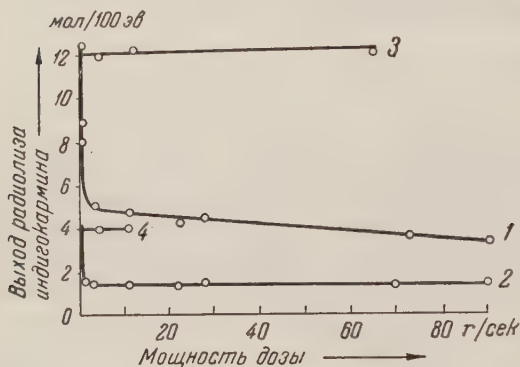


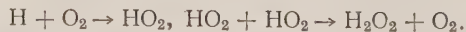
Рис. 2. Зависимость выхода окисления индигокармина при содержании красителя $2 \cdot 10^{-4}$ М от мощности дозы излучения. 1 — раствор, содержащий 1 г-экв H_2SO_4 , насыщенный кислородом при атмосферном давлении; 2 — раствор с pH 6, насыщенный кислородом при атмосферном давлении; 3 — раствор, содержащий 1 г-экв H_2SO_4 , насыщенный кислородом под давлением 80 атм.; 4 — раствор с pH 6, насыщенный кислородом под давлением 80 атм.

соответственно до 0,5; 1; 11. Продувание кислорода в такие растворы после облучения вызывает возвращение окраски. Обратимый эффект в таких системах весьма незначителен.

Сенсибилизация окисления индигокармина осуществляется введением акцепторов атомарного водорода. Ионы NO_3^- в концентрации 1 М (pH раствора $\gg 7$) повышают выход окисления красителя под действием γ -лучей с мощностью дозы в 22 г/сек на 2 молекул на 100 эв (и столько же ионов NO_2^-) против 0,01 несенсибилизированных условиях. Следует отметить, что в этой системе присутствие растворенного кислорода не оказывает никакого влияния на выход процесса окисления. Это можно объяснить тем, что кислород в качестве акцептора H-атомов в этих

условиях не может конкурировать с ионами NO_3^- из-за подавляющего концентрационного превосходства последних, а в окислении красителя он, очевидно, прямого участия не принимает. Таким образом, можно считать, что O_2 является таким же сенсибилизатором окисления красителя, как и NO_3^- , и изучение процессов окисления индигокармина в присутствии O_2 приобретает особый интерес.

Анализ кривых, представляющих зависимость выхода окисления (с учетом последствия) от мощности дозы излучения для насыщенных растворов с различной кислотностью (рис. 2), приводит к заключению, что кроме ОН-радикалов в окислении индигокармина участвует перекись водорода, образующаяся по схеме:



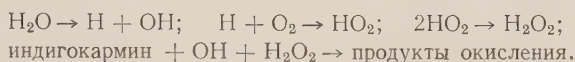
Опыты по окислению индигокармина H_2O_2 , проведенные нами, показали, что эта реакция идет медленно. Скорость снижается с ростом pH раствора, доходя до 0 при $\text{pH} \geq 6$. Именно этим можно объяснить наличие последствия для растворов с содержанием серной кислоты < 1 и $> 10^{-6}$ г-экв/л ($\text{pH} \sim 1$ и при мощности дозы $> 0,5$ г/сек, т. е. в условиях, где H_2O_2 в процессе облучения не успевает реагировать с красителем и накапливается в растворе). Она может быть идентифицирована, например, в виде окрашенного соединения титана. Кроме того, перекись водорода выявлялась и измерялась при окислении дополнительного количества красителя при подкислении об-

нных растворов (в том числе и в растворах, исходное значение рН которых было ≥ 6). Выход окисления с учетом последствия никогда не превышал 4 мол/100 эв.

Повышение давления кислорода в растворе устраняет зависимость выхода процесса от мощности дозы, причем для каждого значения рН получается некоторое предельное значение этого выхода. Так, при $\text{pH} \geq 6$, когда разбухающая H_2O_2 неспособна окислить краситель, предельное значение окисления равно 4 мол/100 эв (окисление ОН-радикалами) (кривая 4, рис. 3).

Если в раствор с $\text{pH} \geq 6$, насыщенный кислородом, ввести акцептор ОН-радикалов, например NO_2^- -ионы, то, несмотря на присутствие кислорода, здесь осуществляется полная защита красителя.

В 1 N растворе кислоты выход окисления достигает предельного значения — 12 мол/100 эв (рис. 2, кривая 3), что согласуется с предположением о радиации 12 радиолизированных молекул воды (4 ионизированных и 8 возбужденных) по схеме:



Повышение концентрации растворенного кислорода (давление 80 атмосфер) представляет выход неизменным и равным ~ 12 мол/100 эв.

В связи с изложенным, цепной механизм процесса радиационно-химического окисления следует считать маловероятным.

Отметим в заключение, что высокий выход окисления, полученный Мончини и Циммером в растворах, насыщенных воздухом, нам удалось воспроизвести лишь путем введения в облученный раствор измельченного метилтакрилата, служившего у этих исследователей материалом сосудов, в которых велись облучения.

Поступило
15 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Mongini, E. L. Zimmer, J. Chim. Phys., 50, 491 (1953). ² В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурнин, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 85 и 91, ³ А. И. Чернова, В. Д. Орехов, А. Проскурнин, ЖФХ, 30, 1343 (1956). ⁴ В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, В. А. Шарпатый, А. А. Зансохова, Тр. 1-го Всесоюз. совещ. радиационной химии, март 1957 г., Изд. АН СССР, 1958, стр. 100. ⁵ В. А. Шарпатый, А. А. Зансохова, В. Д. Орехов, ЖФХ, 32, 1686 (1958).

К. И. МАТВЕЕВ, О. В. УВАРОВ и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЖАВОРОНК

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ХЛОРА ПРИ РАВНОВЕСНОМ ИСПАРЕНИИ HCl

Существует несколько методов определения коэффициентов разделения⁽¹⁻³⁾, среди которых метод рэлеевской дистилляции используется наиболее часто.

В 1902 г. Рэлей вывел уравнение^(4, 5), которое дает зависимости изменения концентрации жидкой фазы в процессе испарения от количества испарившейся жидкости. Уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{N}{N_0} \left(\frac{1 - N_0}{1 - N} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{G_0}{G} \right)^{(\alpha-1)/\alpha},$$

где N_0 и N — начальная и конечная концентрации тяжелолетучего компонента; $1 - N_0$ и $1 - N$ — начальная и конечная концентрации легко-

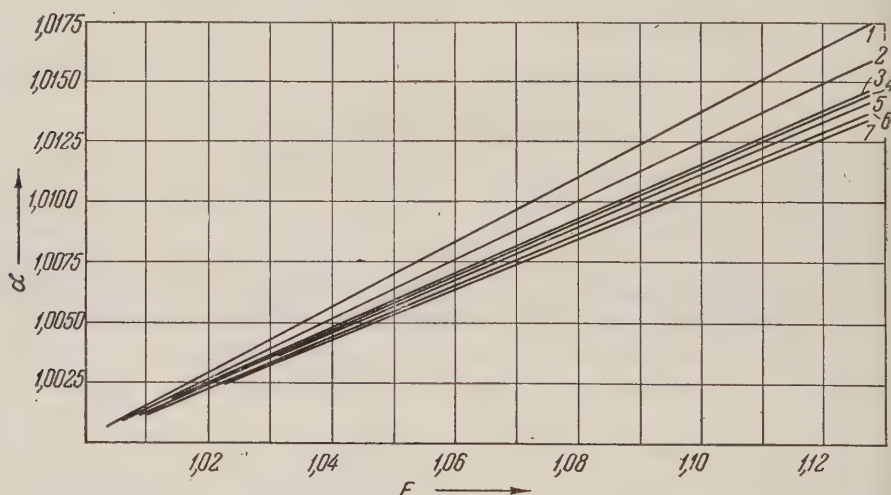


Рис. 1. Коэффициент разделения как функция коэффициента обогащения и степени сжатия. 1— $V_0/V=1000$; 2—2000; 3—3000; 4—4000; 5—5000; 6—7000; 7—8000.

тучего компонента; G_0/G — отношение начального и конечного количества жидкости, α — коэффициент разделения. Коэффициент обогащения равен соотношению $\frac{N(1-N_0)}{N_0(1-N)}$.

Начиная с 1932 г., рэлеевскую дистилляцию использовали как метод определения коэффициентов разделения для различных изотопных систем, например, H_2-D_2 ⁽⁶⁾; $C^{12}O-C^{13}O$ ⁽⁷⁾; $N^{14}H_3-N^{15}H_3$ ⁽⁸⁾. До сих пор при осуществлении рэлеевской дистилляции стремились применять только очень чистые изотопные смеси без тяжелолетучих примесей, так как последние концентрируются в конечном объеме в большей степени, чем тяжелолетучий компонент системы. Используя формулу Рэрея, мы провели пред-

ительные расчеты, чтобы определить влияние количества примесей на величину коэффициента разделений. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Как видно, при небольшом обогащении точность определения α мало зависит от точности определения G_0/G , и в особенности для больших значений G_0/G , если коэффициент обогащения не больше 1,04. Например, если $\leq 1,04$, а $G_0/G \geq 4000$, то ошибка в определении G_0/G на ± 1000 практически не влияет на α , что при соответствующих значениях G_0 , G , F допускает количество примесей в конечном объеме до 15%, если пики примесей при анализе на масс-спектрометре не совпадают с пиками изотопного вещества. Практически при испарении из одного сосуда не удается получить степень сжатия G_0/G более, чем 500—1000 раз. Это вызвано тем, что при определении G_0/G учитывается объем газовой фазы. Поэтому для увеличения отношения G_0/G испарение проводят в две стадии, что сводит влияние газовой фазы к минимуму.

Экспериментальная часть

Испарение жидкого HCl осуществлялось из сосуда цилиндрической формы с коническим дном. Для стабильности режима испарения сосуд помещался в вакуумную рубашку. На рис. 2 показано устройство этого сосуда. Перемешивание жидкости производилось шнековой мешалкой, в верхней части которой были закреплены кольца из рора моторчика Уоррена. Вращение мешалки осуществлялось благодаря магнитному полю статора того же моторчика, установленного на верхней части сосуда. При такой конструкции мешалки изгообразования не происходило.

Схема всей испарительной установки представлена на рис. 3.

Испарительный сосуд помещен в специальное гнездо криостата 34. Криостатом служил медный блок, установленный на стальной плите 33. Медный блок закрывался стальным колпаком 4, который был хорошо притерт к плите. Для уменьшения теплопотерь воздух из колпака откачивался до давления 10^{-2} мм. Охлаждение криостата осуществлялось подачей жидкого азота или кислорода в полость медного блока 32. Для наблюдения за испарением жидкости в колпаке имелось смотровое стекло, а в медном блоке были сделаны щели. Для подачи электропитания, хладагента, для отвода HCl и т. п. в плите имелись специальные вводы. Установка была готова к работе после того, как давление в колпаке достигало 10^{-2} мм. Затем криостат охлаждался до $-110^\circ \div -120^\circ \text{C}$. Одновременно в рубашку сосуда подавался хладагент через выводные трубки *a* и *в*. Испарительный сосудик заполнялся HCl путем конденсации газообразного HCl, который поступал из ловушки 11. Количество сконденсированного HCl измеряли по уровню жидкой фазы в испарительном сосудице. После достижения криостатом нужной температуры и установления в сосудице рабочего давления отбиралась проба газа, которая служила стандартом (ампула 35). Скорость испарения регулировалась краном 22 или 23, контролировалась манометрами 8 и 9 и по уровню жидкости в сосудице. Последние порции жидкой фазы оставшиеся пары в большом сосудице переводились в маленький сосудиц, который был устроен так же, как и большой, но его объем был 9 см³. Криостатом служил обыкновенный сосуд Дьюара. Конечная порция жидкости и пара из маленького сосуда переводилась целиком в объем между кранами 22 и 23. По давлению и известному объему определялся конечный объем G . Затем ампула 10 отпаивалась и в дальнейшем служи-

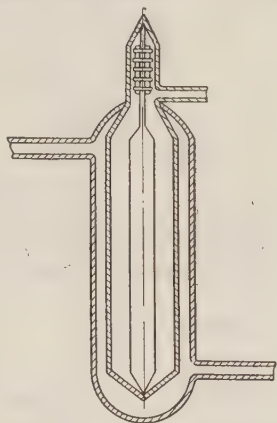


Рис. 2. Испарительный сосудиц

ла образцом. Для откачки всей установки пользовались вакуумной системой: форвакуумный насос 16, диффузионный насос 15 и форвакуумный баллон 14. Хлористый водород для опытов получался действием концентрир

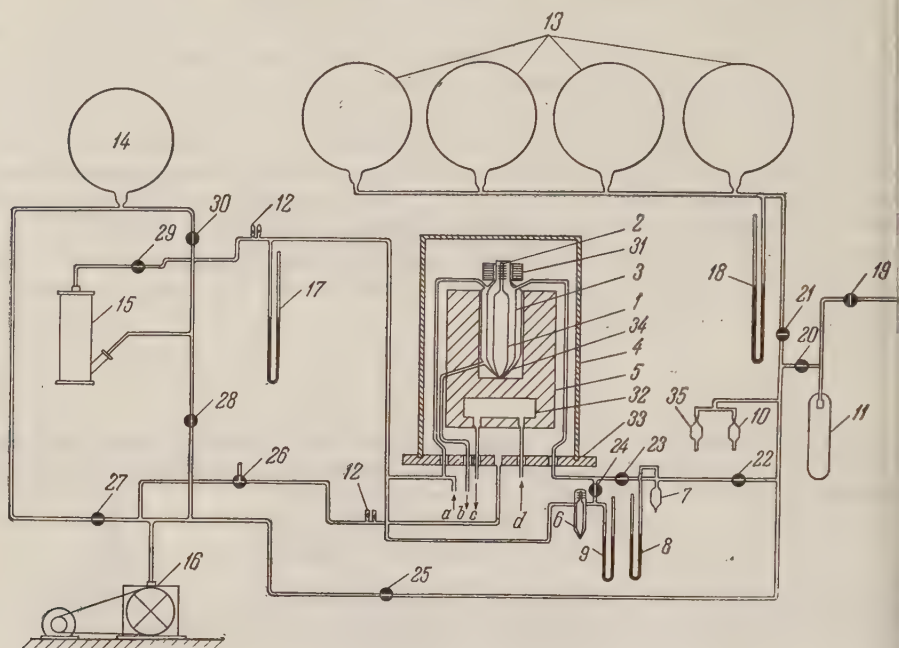


Рис. 3. Схема установки для равновесного испарения

ванной (98%) H_2SO_4 на соляную кислоту (35%). Жидкий HCl перегонялся в раз, причем первые и последние фракции отбрасывались. Температу

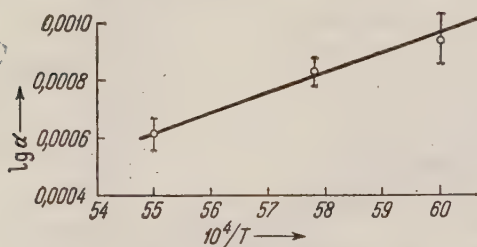


Рис. 4. Зависимость $\lg \alpha$ от $10^4/T$

зависимость α определялась по скорости испарения 0,25—0,5 см³/час с 1 см² поверхности испарения и при 240—300 оборотах манометра в минуту. Результаты опытов сведены в табл. 1, где даны значения α , найденные опытным путем и рассчитанные по уравнению (2). Коэффициент разделения был определен только для трех температур, так как интервал между температурой кипения (—84° С) и температурой плавления (—114° С) невелик. Температурная зависимость $\ln \alpha$ от $10^4/T$, изображенная на рис. 4, может быть выражена уравнением:

$$\ln \alpha = \frac{1,2846}{T} - 0,0055,$$

где T — абсолютная температура.

Таблица 1

T	P	F	$\alpha_{\text{опыт}}$	$\alpha_{\text{расч}}$
167	190	1,0221	1,0022 $\pm 0,00025$	1,0022
173	285	1,017	1,00193 $\pm 0,000125$	1,00194
181	534	1,012	1,0014 $\pm 0,0001$	1,0016
185	—	—	—	1,0014
189	760	—	—	1,0013

И. Г. Гвердцетели, Т. А. Гагуа и Ю. В. Николаев (⁹) при разгонке HCl в колонке при температуре 185° К нашли значение $\alpha = 1,0008 - 1,001$. Полученное малое значение α (при нормальной температуре кипения равное 1,0013) говорит о том, что ректификацию HCl для разделения изотопов хлора применять нецелесообразно, даже при наличии высокоэффективных колонн.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
10 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Киршенбаум, Тяжелая вода, ИЛ, 1953, стр. 28; D. Othmer, Ind. and Eng. Chem., **39**, 2, 779 (1947). ² H. G. Thode, J. Am. Chem. Soc., **62**, 581 (1940). Перегонка, ИЛ, 1954, стр. 36; K. Cohen, J. Chem. Phys., **8**, 588 (1940); С. И. Бабов, Н. М. Жаворонков, ДАН, **106**, 877 (1956). ⁴ А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952, стр. 66—68. ⁵ Rayleigh, Phil. Mag., **4**, 1 (1902). ⁶ G. Urey, F. G. Brickwedde, C. M. Murphy, Phys. Rev., **4**, 1, 932). ⁷ А. Д. Зорин, Кандидатская диссертация, М., 1955. ⁸ M. H. Whal, F. Hoffman, I. A. Hipple, J. Chem. Phys., **3**, 435 (1935). ⁹ И. Г. Гвердцетели, Т. А. Гагуа, Ю. В. Николаев, Атомная энергия, **4**, 294 (1958).

Л. С. ПОЛАК и А. Я. ТЕМКИН

К ТЕОРИИ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 11 XII 1958)

В настоящей работе рассматриваются два вопроса: учет взаимодействий треков и метод приближенного расчета количества свободных радикалов и конечных продуктов (γ - или β -)радиолиза.

Одной из специфических особенностей радиационной химии является то, что существенное значение имеют треки частиц ионизирующего излучения, в которых разыгрываются почти все основные начальные стадии радиационно-химических реакций (¹). Учет влияния структуры треков, их объемного распределения и их взаимодействия имеет важное значение при изучении радиационно-химических реакций с малыми выходами (~ 10 молекул на 100 эв), в которых реакции возбужденных в начальной стадии молекул между собой или с соседними молекулами исчерпывают химический процесс. Значительно меньше роль треков в реакциях цепного характера. При радиационно-химических реакциях нецепного характера (или с очень короткими цепями), к которым относятся такие важные реакции, как радиационный крекинг углеводородов, некоторые виды радиационной полимеризации, нитрование и многие другие, для получения больших выходов конечных продуктов в единицу времени приходится прибегать к большим плотностям ионизирующего излучения. Большие же плотности излучения приводят естественно, к взаимодействию треков. Протекание процессов образования тех или иных иницирующих центров химической реакции, их диффузия и рекомбинации существенно связаны с наличием или отсутствием взаимодействия треков. Поэтому при большой плотности ионизирующего излучения необходимо учитывать взаимное влияние треков различных ионизирующих частиц.

В этом случае задача теории радиационной химии формулируется так: найти в момент времени t изменение существующего в облучаемой среде распределения ионов и свободных радикалов, вызванное образованием в момент $t_0 = t - t'$ трека с заданным начальным распределением ионов и радикалов.

Пусть $n_i(\tau), N_1, \dots, N_k, \dots, N_m, t, t', \mathbf{r}$ — изменение плотности чисел свободных радикалов или ионов i -го типа в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} в момент времени t , обусловленное образованием в момент времени $t_0 = t - t'$ трека, содержавшего в этот момент N_i ($i = 1, 2, \dots, m$) частиц каждого типа, начальное распределение которых в пространстве полностью характеризуется набором некоторых чисел или функций, обозначенным $f(\tau)$. Символ $f(\tau)$ означает, что величина f , вообще говоря, является функцией от τ . В соответствии с этим мы будем писать $\delta\tau$, а не $d\tau$, считая, что $\delta\tau$ может означать как произведение дифференциалов нескольких переменных, так и вариаций нескольких функций.

Обозначим теперь через

$$\omega[\tau], N_1, \dots, N_i, \dots, N_m, t) dt \delta\tau \prod_{i=1}^m dN_i$$

исло треков, созданных за интервал времени $(t, t + dt)$, у которых начальные числа частиц каждого типа заключены в интервалах $(N_i, N_i + dN_i)$ $i = 1, 2, \dots, m$, а τ заключено в интервале $(\tau, \tau + d\tau)$.

Полное изменение $v_i(t, \mathbf{r})$ плотности частиц типа i в точке \mathbf{r} , обусловленное всеми треками, можно найти, суммируя величины n_i по всем трекам, образовавшимся в облучаемом объеме V с момента начала облучения $t = 0$ до момента времени t . Очевидно, что $v_i(t, \mathbf{r})$ представляет собой полную плотность частиц i -го типа в точке \mathbf{r} в момент времени t .

Полагая, что в каждом элементе объема dV за каждый интервал времени dt образуется очень большое число треков, можно заменить суммирование интегрированием и написать

$$v_i(t, \mathbf{r}) = \int_0^t dt' \int d\tau \int_0^{N_{1\max}} dN_1 \int_0^{N_{2\max}} dN_2 \dots \int_0^{N_{m\max}} dN_m \times$$

$$\times w([\tau], N_1, \dots, N_k, \dots, N_m, t - t') n_i([\tau], N_1, \dots, N_k, \dots, N_m, t, t', \mathbf{r}), \quad (1)$$

где интервал по τ берется по всем значениям τ , соответствующим трекам, образовавшимся в объеме V , а $N_{i\max}$ обозначает максимальное из всех значений N_i , встречавшихся в течение всего времени облучения.

Теперь можно вывести уравнение, которому удовлетворяет функция n_i . Рассмотрим элементарный объем dV с радиусом-вектором \mathbf{r} и интервал времени $(t, t + dt)$. Пусть в момент $t_0 = t - t'$ образовался один трек, содержащий в этот момент N_i ($i = 1, 2, \dots, m$) частиц каждого типа с начальным распределением, определяемым τ . Образование трека вызовет в элементе объема dV за время dt изменение числа частиц типа i , равное $\frac{d(n_i + v_i)}{dt} dV dt$. Очевидно, что это изменение равно также числу частиц $\frac{d([n_i])}{dt} dV dt$ типа i , продиффундировавших в элемент объема dV за время dt , минус сумма по j чисел частиц $R_{ij}([n_i + v_i](n_j + v_j)) dV dt$ типа i , рекомбинировавших за то же время в том же элементе объема с частицами типа j , плюс изменение $S_i([\tau], N_i, t, t', \mathbf{r}) dV dt$ числа частиц типа i в элементе объема dV за время dt , вызванное прохождением данной ионизирующей частицы.

Таким образом, мы приходим к уравнению:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = G_i([n_i]) - \sum_j R_{ij}([n_i + v_i](n_j + v_j)) - \frac{\partial v_i(t, \mathbf{r})}{\partial t} + S_i([\tau], N_i, t, t', \mathbf{r}), \quad (2)$$

где G_i — линейное дифференциальное выражение от n_i ; R_{ij} — билинейный функционал или билинейная функция. Уравнение (2) интегро-дифференциальное, так как v_i определяется формулой (1).

Следует заметить, что при постоянных условиях облучения и постоянстве свойств облучаемой среды S_i зависит только от t' , но не от t . Однако при большой плотности излучения свойства облучаемой среды могут изменяться столь быстро, что необходимо учитывать зависимость S_i от t .

Как видно из самого вывода, уравнение (2) описывает, по существу говоря, только бимолекулярные реакции; в нем не учитывается также возможность вторичных реакций.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

В случае воздействия излучения большой плотности на полимеры диффузия полимерных радикалов почти полностью отсутствует и первый член в правой части уравнения (2) может быть отброшен; решение уравнения (2) в этом случае существенно упрощается.

В случае реакций с выходом атомарного водорода (что особенно важно для радиационной химии углеводородов) при большой плотности излучения система (2) должна включать уравнение, описывающее диффузию и различные типы реакций атомов водорода; в случае малых плотностей излучения этим можно пренебречь, как обычно и делается.

При малых плотностях излучения в (2) можно пренебречь v_i , и тогда эта система уравнений, описывающая процессы в одном изолированном треке, запишется так:

$$\hat{L}_i n_i = - \sum_j R_{ij} + S_i,$$

где \hat{L}_i — линейный оператор, определяемый равенством

$$\hat{L}_i n_i \equiv \frac{\partial n_i}{\partial t} - \Gamma_i([n_i]).$$

Мы опишем метод приближенного решения системы уравнений (3), пригодный для случая, когда рекомбинация идет значительно медленнее диффузии. Поскольку рекомбинация билинейна по n_i и n_j , а диффузия линейно зависит от n_i , то указанное условие может быть выполнено для треков, образованных частицами, дающими малую плотность ионизации (электронами и фотонами). Прежде чем излагать метод решения уравнений (3), преобразуем его к интегральному. Пусть $g_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t, t_1)$ — функция Грина оператора \hat{L}_i . Тогда уравнение (3) можно записать в виде

$$n_i = - \sum_j \tilde{R}_{ij}([n_i n_j]) + \tilde{S}_i,$$

где для любой функции $F(\mathbf{r}, t)$

$$\tilde{F}(\mathbf{r}, t) = \int_V d\mathbf{r}_1 \int_0^\infty dt_1 F(\mathbf{r}_1, t_1) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t, t_1).$$

Предлагаемый нами метод состоит в решении (5) с помощью итераций. Поскольку мы предположили, что процесс рекомбинации идет значительно медленнее процесса диффузии, то в нулевом приближении можно положить

$$n_i^{(0)} = \tilde{S}_i.$$

Подставляя (7) в (5), найдем

$$n_i^{(1)} = - \sum_j \tilde{R}_{ij}([\tilde{S}_i \tilde{S}_j]) + \tilde{S}_i.$$

Продолжая этот процесс, мы найдем, что в l -м приближении функции n_i записывается так:

$$n_i^{(l)} = - \sum_j \tilde{R}_{ij}([n_i^{(l-1)} n_j^{(l-1)}]) + \tilde{S}_i.$$

Подставляя в (1) приближенные выражения для n_i , которые можно вычислить с заданной степенью точности по формулам (9), находим, что

$$v_i^{(l)} = \int_0^t dt' \int \delta\tau \int_0^{N_1 \max} dN_1 \dots \int_0^{N_k \max} dN_k \dots \int_0^{N_m \max} dN_m \cdot \omega([\tau], N_1, \dots, N_k, \dots, N_m, t - t') \left\{ - \sum_j \tilde{R}_{ij}([n_i^{(l-1)} n_j^{(l-1)}]) + \tilde{S}_i \right\}. \quad (10)$$

Число актов рекомбинации частиц типа i и j в единице объема за единицу времени, будучи просуммировано по всем трекам, равно

$$_{ij} = \int_0^t dt' \int \delta\tau \int_0^{N_{1\max}} dN_1 \dots \int_0^{N_{k\max}} dN_k \dots \int_0^{N_{m\max}} dN_m \omega([\tau], N_1, \dots, N_k, \dots, N_m, t - t') R_{ij}([n_i n_j]). \quad (11)$$

Подставляя в (11) $n_i^{(t-1)} n_j^{(t-1)}$ вместо $n_i n_j$, найдем приближенное выражение для ρ_{ij} :

$$\rho_{ij} = \int_0^t dt' \int \delta\tau \int_0^{N_{1\max}} dN_1 \dots \int_0^{N_{k\max}} dN_k \dots \int_0^{N_{m\max}} dN_m \omega([\tau], N_1, \dots, N_k, \dots, N_m, t - t') R_{ij}([n_i^{(t-1)} n_j^{(t-1)}]). \quad (12)$$

Приведенные здесь формулы позволяют рассчитывать число свободных радикалов и конечных продуктов радиолитического распада, так как расчет сведен к решению диффузионного уравнения, которому удовлетворяет g , и вычислению квадратур.

Предложенный метод удобен для вычислений на электронно-счетной машине дискретного действия, так как вычисление последовательных приближений выполняется на ней без составления отдельной программы для каждой итерации.

Заметим, что при наличии слабого взаимодействия треков можно рассматривать уравнение (3) как уравнение нулевого приближения. Подставляя его решение в (1) вместо n_i , получим приближенное выражение для ψ_i , которое мы подставим в (2). Решение уравнения (2) в таком случае будет приближенно учитывать влияние остальных треков, что эквивалентно в этом приближении введению фона ⁽²⁾. Повторяя описанный процесс несколько раз, можно принципиально получить любую желаемую степень точности.

Примечание при корректуре. После того как настоящая статья была принята в печать, вышла в свет работа ⁽³⁾, в которой приводится экспериментальная кривая зависимости ψ от t в твердой щавелевой кислоте во время облучения ее быстрыми электронами с малой мощностью дозы и непосредственно после прекращения облучения. Выполненный нами расчет показал, что если в уравнении (3) пренебречь членом $\Gamma([n])$, то получаемая с помощью (1) зависимость $\psi(t)$ хорошо описывает упомянутую экспериментальную кривую ⁽³⁾ при всех t . Показано также, что вопреки утверждениям работы ⁽³⁾: а) при облучении не достигается насыщения, б) коэффициент ⁽³⁾ не является коэффициентом рекомбинации, так как он обратно пропорционален дозе, полученной веществом за время облучения.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
10 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Shapiro, Radiation Res., 6, 11 (1957). ² J. L. Magee, J. Am. Chem. Soc., 73, 3270 (1951). ³ Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, Н. Я. Бубен, В. В. Овощовский, ДАН, 124, 121 (1959).

Л. М. РОЕВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОКИСИ АЗОТА В СОСТОЯНИИ АДСОРБЦИИ НА ОКИСЯХ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

Молекула NO, обладая неспаренным электроном, может легко вступить в ковалентную связь, либо отдать электрон с образованием катиона NO⁺, либо присоединить электрон, превращаясь в анион NO⁻. В предыдущей работе нашей лаборатории (1) было указано, что изменение частоты инфракрасной полосы поглощения молекулы NO может служить критерием ее поведения в качестве электронного акцептора или электронного донора в межмолекулярных соединениях или комплексах. В случае отдачи электронов и образования положительного иона частота лежит в пределах 2000—2400 см⁻¹, в случае отрицательного иона у 1000—1100 см⁻¹, в то время как частота нейтральной молекулы в газообразном состоянии равна 1876 см⁻¹.

Оксиды переходных металлов, обладающих незаполненными *d*-орбиталями, представляют собой катализаторы многих реакций. Предполагают, что при адсорбции на них имеет место образование ковалентной связи с участием *d*-орбит атомов металла. В настоящей работе были исследованы инфракрасные спектры поглощения NO на окислах железа и хрома с целью выявления присутствия на их поверхности электроно-акцепторных центров, используя указанный выше спектральный критерий.

Порошкообразные адсорбенты наносились на пластинку CaF₂. Толщина образцов в весовой мере составляла около 5 мг/см². Образцы подвергались вакуумной тренировке несколько часов при 150°. Измерения проводились в области частот 1000—2300 см⁻¹ на спектрометре ИКС-11 с призмой NaCl. Приводимые ниже спектры дают отношение I/I_0 , где I_0 — пропускание образца до проведения адсорбции, I — после адсорбции. Спектральная ширина щели менялась в пределах от 10 до 20 см⁻¹. Каждый из приведенных спектров записывался 2—3 раза с хорошей воспроизводимостью. Оксид азота получалась по реакции нитрита калия с йодистым калием в серной кислоте, очищалась пропусканием через ловушку, охлаждаемую твердой углекислотой; для обезвоживания газа применялась P₂O₅.

NO на Fe₂O₃. В качестве адсорбента был взят ферригель с удельной поверхностью порядка 100 м²/г*. Адсорбция газов проводилась при температурах 20 и 150°; отличия в спектрах обнаружено не было.

Рис. 1 воспроизводит инфракрасный спектр молекул NO, адсорбированных на ферригеле. Спектр газообразной NO при использованном давлении (30 мм) и толщине кюветы не проявляется. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 1 показывает, что увеличение времени контакта газа не сказывается на числах полос, но приводит к увеличению интенсивности полос 1865; 1806 и 1770 см⁻¹. Вымораживание газа жидким воздухом и откачка адсорбента приводит к уменьшению относительной интенсивности полос 1806 и 1738 см⁻¹, а также к исчезновению полос 1865 и 1770 см⁻¹ (рис. 1, 3). После десорбции газа при 150° наблюдается спектр кривой 4.

* Выражаем большую признательность Т. Г. Плаченову и Г. М. Белоцерковскому за неизменную помощь в предоставлении образцов гелей.

Сопоставление наблюдаемых спектров со спектром жидкой окиси азота, схематически представленным внизу рис. 1, позволяет отождествить полосы 1665 и 1770 см^{-1} с полосами жидкой NO , в которой проявляются димеры N_2O_2 (3). Димеризация молекул газа, очевидно, происходит в узких порах адсорбента при его конденсации. В спектре адсорбированной NO присутствуют две группы полос: 1625; 1665; 1700 см^{-1} и 1738; 1806; 1927 см^{-1} , из которых последняя, как показано на рис. 1, исчезает под откачкой при нагревании до 150°, в то время как первая группа полос остается, исчезая только при откачке с нагреванием до 350°.

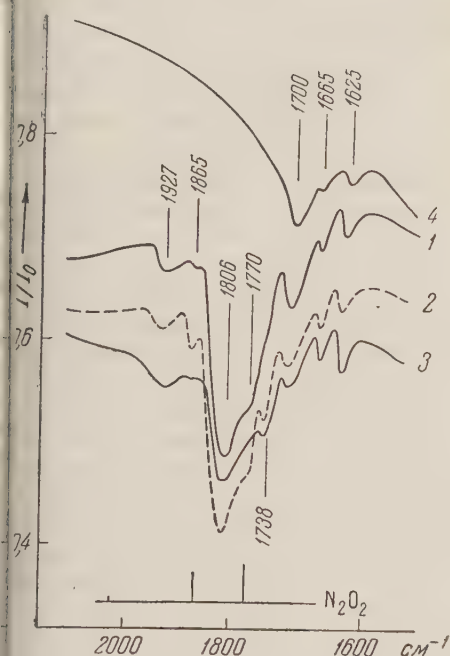


рис. 1. И.-к. спектры поглощения NO , адсорбированной на Fe_2O_3 -геле. 1 — после 20 мин. адсорбции газа (20 мм рт. ст.) при 20°; 2 — после 12 час. адсорбции при 20°; 3 — после откачки 1 час при 150°; 4 — после десорбции газа при 150°

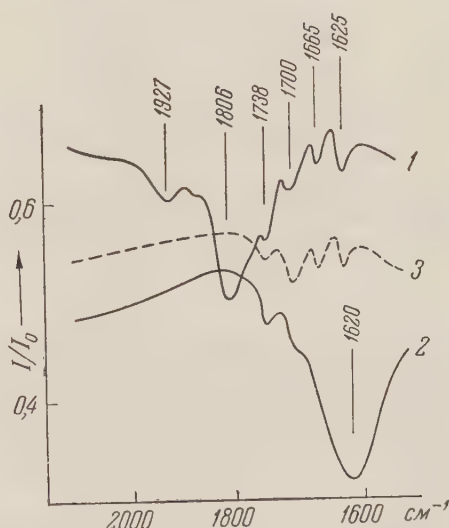


Рис. 2. Действие впуска O_2 на NO , адсорбированную на Fe_2O_3 -геле. 1 — адсорбированная NO после 1 часа откачки при 20°; 2 — после 1 часа пребывания в O_2 (200 мм рт. ст.); 3 — после 30 мин. откачки при 20°

На рис. 2 изображены изменения спектра адсорбированных молекул NO , наступающие в результате впуска кислорода. При этом исчезают полосы 1927 и 1806 см^{-1} одной группы и появляется очень интенсивная полоса 1620 см^{-1} , в то время как полосы другой группы (1625—1700 см^{-1}) при этом не исчезают (кривая 3). Очевидно, последние полосы принадлежат прочно хемосорбированным молекулам NO , неспособным реагировать с O_2 , в то время как группа полос 1738; 1806; 1927 см^{-1} принадлежит менее прочно адсорбированным молекулам, реагирующим с кислородом, образуя NO_2 , которой, очевидно, принадлежит интенсивная полоса 1620 см^{-1} .

Полосы 1700; 1665; 1625 см^{-1} прочно хемосорбированных молекул NO можно, по-видимому, приписать образованию ковалентной связи с атомами кислорода адсорбента. Действительно, по данным Тарта (4), в области частот 1690—1610 см^{-1} находятся полосы поглощения группы — $\text{O} - \text{N} = \text{O}$. Кроме того полосы поглощения в такой же области были обнаружены нами при адсорбции NO на силикагеле, алюмогеле и алюмосиликатном катализаторе наряду с известными упомянутыми выше полосами димеров.

Полосы 1806 и 1738 см^{-1} , смещенные в длинноволновую сторону по сравнению с газом, следует приписать молекулам NO , вступившим в ковалентную или координационную связь с атомами железа на поверхности. Основанием для такой интерпретации служат величины частот 1800 и 1844 см^{-1} , наблюдаемые в нитрозилгалогенидах, в которых NO образуют ковалентную связь

с атомом галогена (⁵, ⁶). Полосу 1927 см^{-1} с частотой, большей частоты газобразной молекулы NO, естественно приписать донорному взаимодействию с адсорбентом, сопровождающемуся образованием катиона.

NO на Cr_2O_3 . Были использованы образцы окиси хрома, полученные сжиганием тонкого слоя бихромата аммония*, а также образцы хромогеля с высокой удельной поверхностью пор $200\text{ м}^2/\text{г}$. Адсорбция газа, проведенная при 20 и 150° , приводила на всех адсорбентах к одинаковым спектрам.

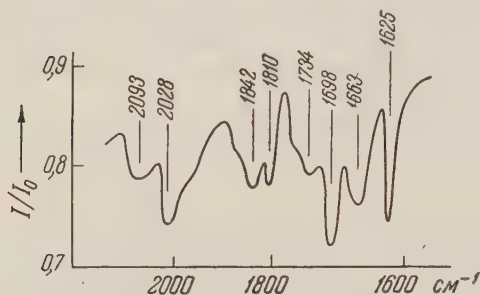


Рис. 3. И.-к. спектр поглощения NO, адсорбированной на Cr_2O_3 . Адсорбция газа (20 мм рт. ст.) 30 мин. при 20° с последующей откачкой 1 час при 20°

Спектр, изображенный на рис. 3, показывает, что ряд полос поглощения может быть сопоставлен с полосами, наблюдаемым в случае ферригеля. Полосы 1625 ; 1663 и 1698 см^{-1} относятся также к молекулам NO, предположительно адсорбированным на атомах кислорода. Полосы 1734 ; 1810 ; 1842 см^{-1} , частоты которых ниже частоты молекулы газа, также приписываются неми ковалентной или координационной связи с атомами металла. Интенсивные полосы 2028 и 2093 см^{-1} , частоты которых лежат выше, на основании критерия

упомянутого вначале, принадлежат заведомо форме NO^+ , т. е. донорной связи молекулы с атомами хрома поверхности. Наличие двух частот вместо одной, возможно, вызвано различием состояний центров адсорбции или же присоединением одновременно двух молекул, как это наблюдается для CO, хемосорбированной на Pd (⁷). Полосы 1842 ; 1810 и 1734 см^{-1} , частоты которых ниже, чем для газобразной молекулы, могут быть приписаны, как и в случае ферригеля, ковалентной или координационной связи с атомами хрома на поверхности. Следует отметить, что число полос NO при ее адсорбции на окиси хрома больше, чем на окиси железа. Появление многих частот колебания NO в результате адсорбции на тех же центрах свидетельствует не только о различии центров, но также и о различии способов взаимодействия с ними молекулы.

Не удалось обнаружить полос адсорбированной молекулы в области $1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, в которой следовало ожидать появления полос ионов NO^+ .

Выводы. Показано при адсорбции NO на окислах железа и хрома существование трех видов адсорбционных центров, выявляемых различием величиной и направлением смещения и.-к. полосы поглощения по сравнению с газом. На первых центрах имеет место образование ковалентной связи по-видимому, с атомами металла. На центрах второго вида имеет место образование донорной связи с приближением состояния молекулы NO к электронной конфигурации NO^+ . Эти центры явно принадлежат ионам металла, так как аналогичное смещение наблюдалось нами для NO, хемосорбированной на дисперсном железе. Третий вид центров адсорбции осуществляется атомами кислорода окисла, образующими прочную ковалентную связь с NO.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
28 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин. Оптика и спектроскопия, **3**, 480 (1957). ² Б. Трейнел, Хемосорбция, ИЛ, 1958. ³ A. L. Smith, W. E. Keller, H. L. Johnston, J. Chem. Phys., **19**, 189 (1951). ⁴ P. Tarte, J. Chem. Phys., **10**, 1570 (1952). ⁵ W. G. Burns, H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., **18**, 1669 (1950). ⁶ D. W. Magnuson, J. Chem. Phys., **20**, 380 (1952). ⁷ A. S. Yapp, S. W. Garland, J. Phys. Chem., **61**, 1509 (1957).

* Препарат был, по нашей просьбе, любезно изготовлен В. А. Комаровым (химический факультет ЛГУ), которому авторы приносят свою глубокую благодарность.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. САМСОНОВ, В. В. ВЕДЕНЕЕВА и А. А. СЕЛЕЗНЕВА

СОРБЦИЯ ПЕНИЦИЛЛИНА ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 12 XII 1958)

Пенициллин обладает довольно сильными кислотными свойствами. Так, константа ионизации pK бензилпенициллина равна примерно 2,7 ⁽¹⁾. В соответствии с этим пенициллин может быть сорбирован на анионитах, например на слабых анионитах, полученных путем конденсации метафенилен-амина ^(2, 3), а также на сильных анионитах, синтез которых основан на орметилировании стирола и взаимодействии полученного продукта с третичными аминами ^(4, 5). Емкость поглощения пенициллина зависит от степени сшитости анионита. На сильноосновном анионите амберлите А-400 при уменьшении коэффициента набухания в 4—4,5 раза сорбционная емкость смолы по отношению к пенициллину уменьшается в 32 раза ⁽⁵⁾. Несмотря на значительную емкость сорбции пенициллина различными анионитами процесс ионообменной его очистки встретил при разработке ряд весьма существенных затруднений. Так, например, большая часть анионов обратимо сорбирует пенициллин из водного раствора в отсутствие сторонних примесей и необратимо сорбирует пенициллин из культуральной жидкости.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что основной причиной необратимости сорбции пенициллина из культуральной жидкости является

Таблица 1

Обратимость сорбции пенициллина на анионите ЭДЭ-10. Десорбция водным раствором, содержащим 10% ацетона, 0,25 N Na_2HPO_4 и 0,25 N Na_2SO_4

Исходный раствор	Сорбционная емкость, мг-экв/г	Десорбция, %	Исходный раствор	Сорбционная емкость, мг-экв/г	Десорбция, %
Пенициллин G 3000 ед/мл	3,71	99,5	Пенициллин G 3000 ед/мл и 0,02 N NaCl	0,96	97,7
Пенициллин V 3000 ед/мл	3,3	97	Пенициллин G 3000 ед/мл и 0,02 N CH_3COONa	1,4	97,7
Нативный раствор пенициллина G	0,041	18	Нативный раствор пенициллина G после осаждения фосфатов и сульфатов	0,149	95,5
Нативный раствор пенициллина V	0,048	13,8	Нативный раствор пенициллина V после осаждения сульфатов и фосфатов	0,284	93
Пенициллин G 3000 ед/мл и 0,02 N Na_2SO_4	0,248	22,5			
Пенициллин G 3000 ед/мл и 0,2 N Na_2HPO_4	0,403	22,7			
Пенициллин G 3000 ед/мл и 0,02 N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,308	18,0			

наличие в растворе анионов серной, фосфорной и некоторых других кислот. После осаждения этих анионов солями бария обратимость сорбции пенициллина становится почти полной, хотя сорбционная емкость возрастает очень сильно. Так, например, емкость сорбции бензилпенициллина из раствора, содержащего фосфат натрия, составляет большую величину, чем

емкость сорбции пенициллина из культуральной жидкости после осаждения ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} , но тем не менее в первом случае удастся десорбировать менее четверти пенициллина, в то время как во втором случае почти весь пенициллин может быть десорбирован. Все это указывает на вероятное образование дополнительного взаимодействия между пенициллином сорбированными рядом с ним анионами серной и фосфорной кислот. Как

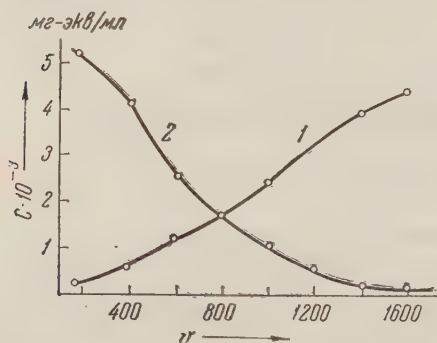


Рис. 1. Эквивалентность обмена ионов пенициллина с ионами хлора на анионите ЭДЭ-10. 1 — пенициллин; 2 — хлор

растворов фосфата и сульфата натрия, если эти анионы ранее не были сорбированы на смоле. По-видимому, это может быть объяснено тем, что установление дополнительных связей между пенициллином и сорбированными анионами протекает во времени. При использовании водных растворов в качестве элюэнта, несмотря на полный выход, пенициллин десорбируется очень медленно с образованием хроматографического хвоста (рис. 2). Добавление всего лишь десяти процентов ацетона повышает максимальную концентрацию пенициллина в элюате в три раза, а среднюю концентрацию — более чем в пять раз. Помимо тех причин, которые играли роль в десорбции антибиотиков группы тетрациклина в случае перехода к неводным растворам (6) и которые были связаны с образованием резкой границы в динамическом процессе ионного обмена, здесь проявляется, по-видимому, способность ацетона участвовать в образовании водородных связей, а следовательно, и в их нарушении. Вероятность такого процесса становится весьма большой в связи с тем, что добавление к раствору 0,1% мочевины — вещества способного к образованию водородных связей, — приводит к столь же реальному улучшению десорбции пенициллина, как и при добавлении ацетона.

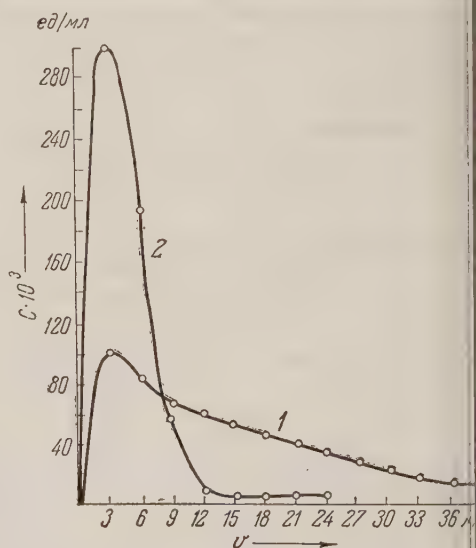


Рис. 2. Выходные кривые десорбции пенициллина с анионита ЭДЭ-10. 1 — 0,25 Na_2HPO_4 и 0,25 $\text{N Na}_2\text{SO}_4$; 2 — 0,25 $\text{N Na}_2\text{HPO}_4$, 0,25 $\text{N Na}_2\text{SO}_4$ и 10% ацетон.

Использование анионообменного метода для выделения и очистки пенициллина, исходя из культуральной жидкости, основано на изложении здесь принципах обратимой избирательной сорбции пенициллина и его десорбции с анионитов. Существенную роль в этом процессе играет выбор анионитов. Переход от анионитов средней основности ЭДЭ-10 к сильноосновным

ионитам АВ-16 и СМА приводит к существенному возрастанию избирательности сорбции пенициллина. Специфическое извлечение пенициллина ионитами из культуральной жидкости, его десорбция и осаждение из раствора приводят к получению очищенных пенициллинов V и G.

Таблица 2

Емкость сорбции пенициллина катионитами

Катионит	Функциональная группа	Емкость сорбции, $\frac{\text{ед}}{\text{г}} \cdot 10^3$
СБС-3	— SO_3Na	175
СХВ	— SO_3Na	95
ПФ	— PO_3H_2	200
КФУ	— COONa	100
КФУХ	— COONa	100
КФУХ	— COOH	275

Таблица 3

Десорбция пенициллина 0,1 % раствором мочевины

Смола	Функциональная группа	Выход при десорбции, %
СХВ	— SO_3Na	93
КФУХ	— COOH	96
КФУФ	— COONa	93
КБ-4П-2	— COOH	90
КБ-4П-2	— COONa	92

Влияние анионов серной и фосфорной кислот на обратимость сорбции пенициллина катионитами было объяснено возникновением дополнительных связей между сорбированным пенициллином и сорбированными анионами. В связи с этим возникло предположение о возможности сорбции пенициллина катионитами, содержащими радикалы серной и фосфорной кислот. Изучение этого явления позволило нам разработать принципиально новый прием избирательной сорбции пенициллина. Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что пенициллин сорбируется с большой емкостью как сульфо-, так и фосфорными карбоксильными катионитами.

Можно было предположить, что столь большая емкость сорбции связана с образованием водородной связи между пептидной группой пенициллина и кислородом соответствующих кислотных групп. Для доказательства этого предположения были определены инфракрасные спектры пенициллина, сорбированного на тонкой пленке сульфокатионита, полученного на основе сульфостирола и дивинилбензола. Было обнаружено, что характерная полоса поглощения ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$) исчезает после сорбции пенициллина (рис. 3). Ввиду того, что возможность образования ионной связи с участием пептидной группы исключена, остается только приписать этот эффект образованию водородной связи между пенициллином и сорбентом. К тому же выводу приводит также возможность полной десорбции пенициллина катионитов 0,1 % раствором мочевины (табл. 3), которая, как хорошо известно, способна к образованию водородной связи и постоянно используется для разрушения водородной связи в белках. Все эти результаты показывают, что образование водородной связи между сорбентом и сорбатом является

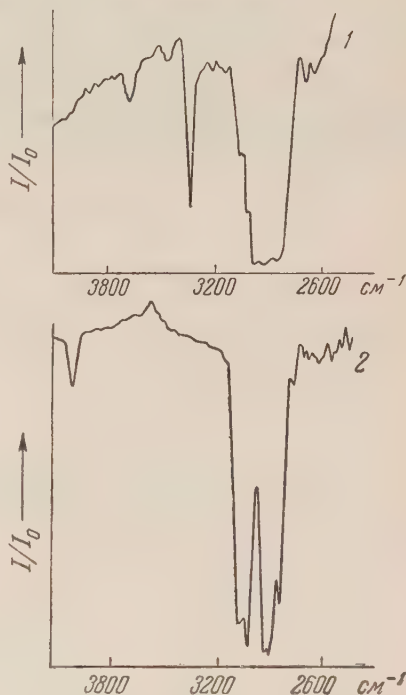


Рис. 3. Инфракрасные спектры пенициллина. 1 — пенициллин; 2 — пенициллин на пленке (на сульфокатионите)

новой формой сорбционного взаимодействия, существование которого было экспериментально показано ранее Терениным с сотрудниками (⁷) для сорбции аминов силикагелем.

Способность пенициллина сорбироваться катионитами в результате взаимодействия его пептидной группы с сорбентом, очевидно, может быть использована для очистки пенициллина от других кислот, подавляющих большинство которых не обладает подобными свойствами. Действительно, простым фронтальным процессом удается полностью отделить пенициллин G, например, от фенилуксусной кислоты, которая совершенно не сорбируется катионитами. Специфическая сорбция пенициллина катионитами является одним из наиболее эффективных процессов тонкой его очистки. Возможность полной десорбции делает этот метод исключительно удачным для выделения и очистки пенициллинов V и G.

Инфракрасные спектры пенициллина были сняты В. Н. Никитиным и Е. И. Покровским, которым приносим глубокую благодарность.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
9 XII 1958

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Шемякин, А. С. Хохлов, Химия антибиотических веществ, 1957, стр. 284. ² R. Kubo, D. Sasano, Японск. патент 2496 (51); Chem. Abstr., 47, 3 (1953). ³ D. Sasano, Японск. патент, 4499 (53); Chem. Abstr., 48, 9632 (1953). ⁴ Ch. H. McBurney, Patent USA, 2689227; Chem. Abstr., 49, 1285 (1955). ⁵ R. Kinnin, R. J. Myers, Disc. Farad. Soc., № 7, 114 (1949). ⁶ Г. В. Самсонов, С. Е. Бреслер, Н. А. Розенцвейг, Колл. журн., 18, № 4 (1956). ⁷ А. Н. Теренин, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 206.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. И. ТУРЬЯН и Г. Ф. СЕРОВА

**ОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ТОКИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ
ЗАМЕДЛЕННЫМ ОБРАЗОВАНИЕМ РОДАНИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ
НИКЕЛЯ**

(Представлено академиком А. А. Гринбергом 10 XII 1958)

С целью выяснения природы трех волн роданистых комплексов никеля ис. 1), обнаруженных ранее (1), была исследована зависимость высот волн при $C_{\text{Ni}^{2+}} = \text{const}$ (0,140 ммол/л) от концентрации KCNS ($\mu = 1 : \text{KCNS} + \text{KNO}_3$), а также от концентрации никеля при $C_{\text{CNS}^-} = \text{const}$ (12,6 ммол/л) ис. 2 и табл. 1). Характеристика капилляра:

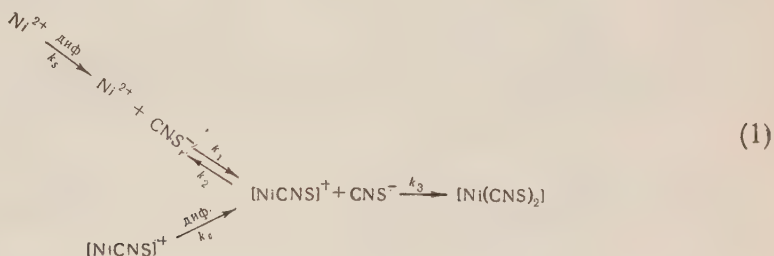
$$m^{2/3} t^{1/3} = 1,81 \text{ мг}^{2/3} \text{ сек}^{-1/2} (t = 2,4 \text{ сек}).$$

Изучение влияния высоты резервуара со ртутью на величины предельных токов показало, что i_k и Σi_u (рис. 1) — кинетические токи, а i_d ис. 1) — диффузионный ток.

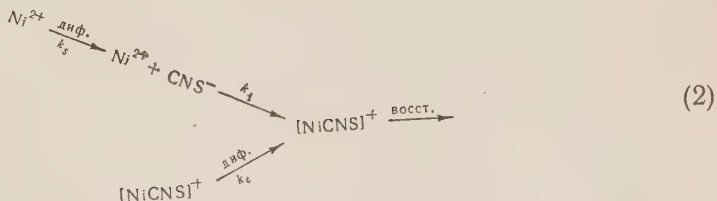
На основании работы (2), в которой определены константы нестойкости роданистых комплексов никеля, можно показать, что в исследованном интервале концентраций KCNS в диффузии к электроду в основном участвуют только ионы Ni^{2+} и $[\text{NiCNS}]^+$.

Примем следующие схемы электродных процессов, определяющих предельные токи:

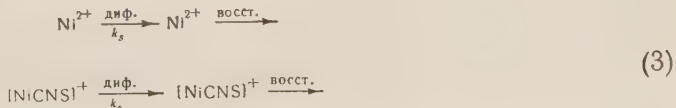
первой волны



первой + второй волн



первой + второй + третьей волн



Оставим пока открытым вопрос о том, какой ион восстанавливается при потенциалах первой волны. Это может быть либо частица $\text{Ni}(\text{CNS})_2$, либо, на основании (3), комплекс анионного типа, получающийся в результате очень быстрой реакции между $\text{Ni}(\text{CNS})_2$ и CNS^- .

В соответствии со схемой (3) общая высота волны i_d должна определяться скоростью диффузии, что и наблюдалось на опыте.

Для нахождения уравнений, описывающих зависимость кинетических токов i_k и Σi_k от C_{CNS^-} , воспользуемся сначала приближенной теорией Брдижки — Визнера (4, 5). Согласно этой теории, учитывая схему (1), мож

$$i_k = \frac{\frac{k_s}{a}(i_d - k_s C_M) + \mu_1 k_1 C_X i_d}{\frac{k_s}{a} + \frac{k_c}{a} \frac{\mu_1 k_1}{\mu_3 k_3} + \frac{k_s}{a} \frac{1}{\mu_3 k_3 C_X} \left(\frac{k_c}{a} + \mu_1 k_1 K_1 \right) + \mu_1 k_1 C_X};$$

k_s и k_c — константы диффузионного тока соответственно Ni^{2+} и $[\text{NiCNS}]$; C_M — концентрация простых ионов Ni^{2+} при концентрации роданида C

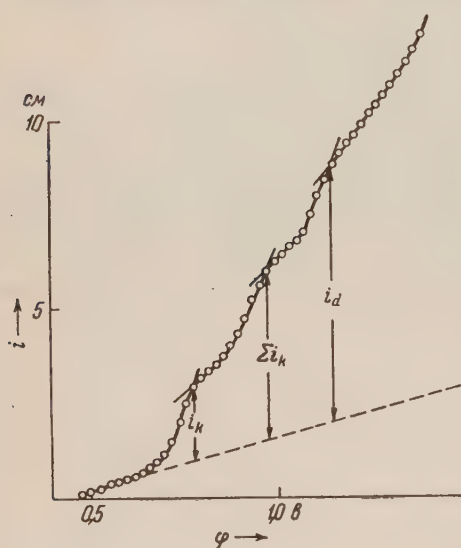


Рис. 1. Полярограмма Ni^{2+} на фоне $7,84 \cdot 10^{-3} \text{ M KCNS} + 1 \text{ M KNO}_3$

которое можно получить из уравнений

$$i_d = k_s C_M + k_c C_{\text{MX}};$$

$$C_M^0 = C_M + C_{\text{MX}};$$

$$K_1 = \frac{C_M C_X}{C_{\text{MX}}}.$$

На рис. 3 видно, что зависимость i_d от $\frac{1}{K_1 + C_X}$ линейная, как это следует из уравнений (6). Косвенно это подтверждает правильность найденных в (2) констант нестойкости. Экстраполяция прямой к $\frac{1}{K_1 + C_X}$ дает $k_c C_M^0$. Получилось $k_c > k_s$ ($D_{[\text{NiCNS}]^+} > D_{\text{Ni}^{2+}}$), что объясняет рост i_d с увеличением C_X (рис. 2).

Приняв $\mu_1 k_1 = 0,23 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} (\text{мол} / \text{л})^{-1}$ и $\mu_3 k_3 = 1,3 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} (\text{мол} / \text{л})^{-1}$, мы нашли хорошее совпадение между i_k выч и Σi_k выч (уравнения (4) и (5)) соответствующими экспериментальными значениями (см. рис. 2; кривые соответствуют опытным данным, точки — вычисленным).

Найденные с помощью уравнения Визнера (5) (принимались $D_{[\text{NiCNS}]^+} = D_{\text{Ni}(\text{CNS})_2}$) константы скоростей реакции получились: $k_1 = 3,5 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1} (\text{мол} / \text{л})^{-1}$ и $k_3 = 3,8 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1} (\text{мол} / \text{л})^{-1}$. Как видим, константа скорости присоединения CNS^- к $[\text{NiCNS}]^+$ заметно больше константы скорости присоединения иона CNS^- к иону Ni^{2+} .

Зависимость между i_k и C_X можно получить из (4), (7), (8) и (9):

$$i_k = \frac{\mu_1 k_1 C_X k_s \frac{K_1}{C_X + K_1} + \left(\frac{k_s}{a} + \mu_1 k_1 C_X \right) k_c \frac{C_X}{C_X + K_1}}{\frac{k_s}{a} + \frac{k_c}{a} \frac{\mu_1 k_1}{\mu_3 k_3} + \frac{k_s}{a} \frac{1}{\mu_3 k_3 C_X} \left(\frac{k_c}{a} + \mu_1 k_1 K_1 \right) + \mu_1 k_1 C_X} C_M^0, \quad (10)$$

, переходя к Σi_k ($k_3 \gg k_s, k_3 \gg k_c$ и $k_3 \gg k_1$):

$$\Sigma i_k = \frac{\mu_1 k_1 C_X k_s \frac{K_1}{C_X + K_1} + \left(\frac{k_s}{a} + \mu_1 k_1 C_X \right) k_c \frac{C_X}{C_X + K_1}}{\frac{k_s}{a} + \mu_1 k_1 C_X} C_M^0. \quad (11)$$

Из уравнений (10) и (11) при $C_X = \text{const}$ следует пропорциональность между кинетическим током и C_M^0 , что и наблюдалось на опыте. Были рассчитаны $(i_k / C_M^0)_{\text{теор}} = 2,54 \text{ мк} (\text{ммол} / \text{л})^{-1}$ и $(\Sigma i_k / C_M^0)_{\text{теор}} = 3,88 \text{ мк} (\text{ммол} / \text{л})^{-1}$, которые очень хорошо согласуются с опытными данными (табл. 1). Это еще раз свидетельствует о правильности теоретических предпосылок, а также правильности полученных констант k_1 и k_3 .

Таблица 1

Зависимость предельного тока первой волны (i_k), первой + второй волн (Σi_k) и общей волны (i_d) никеля от концентрации металла. Концентрация KCNS 12,7 ммол/л, $h = 59 \text{ см}$

$C_{\text{Ni}^{2+}},$ ммол/л	$i_k, \text{ мк}$	$\frac{i_k}{C_{\text{Ni}^{2+}}},$ $\frac{\text{мк}}{(\text{ммол} / \text{л})^{-1}}$	$\Sigma i_k, \text{ мк}$	$\frac{\Sigma i_k}{C_{\text{Ni}^{2+}}},$ $\frac{\text{мк}}{(\text{ммол} / \text{л})^{-1}}$	$i_d, \text{ мк}$	$\frac{i_d}{C_{\text{Ni}^{2+}}},$ $\frac{\text{мк}}{(\text{ммол} / \text{л})^{-1}}$
0,140	0,36	2,57	0,55	3,93	0,67	4,79
0,264	0,72	2,73	1,09	4,13	1,22	4,62
1,18	2,99	2,54	4,60	3,90	5,24	4,44
2,00	4,95	2,47	7,94	3,97	9,10	4,55
Средн.		2,58		3,98		4,60

Кроме приближенной теории, мы воспользовались также (применительно к схеме (2)) более точным уравнением Коутецкого (6) для случая раз-

личных коэффициентов диффузии. Учитывая одновременную диффузию $[\text{NiCNS}]^+$, мы ввели в уравнение Коутецкого исправленные значения Σi_k и i_d :

$$\Sigma i'_k = \Sigma i_k - k_c C_{\text{MX}}; \quad (1)$$

$$i'_d = i_d - k_c C_{\text{MX}}. \quad (1')$$

После несложных преобразований уравнению Коутецкого ⁽⁶⁾ можно придать вид:

$$\frac{\Sigma i'_k}{i'_d \sqrt{D/D_{\text{Ni}^{2+}} - \Sigma i'_k}} = 0,87 \sqrt{\frac{D_{[\text{NiCNS}]^+} k_1 t_1}{D_{\text{Ni}^{2+}}^3 K_1}} DC_X; \quad (1'')$$

D — средний коэффициент диффузии.

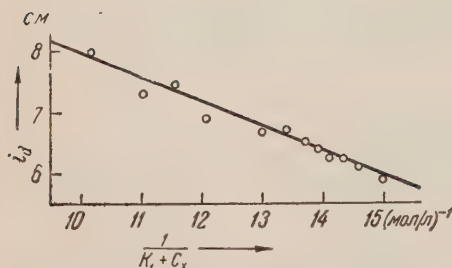


Рис. 3. Определение константы диффузионного тока $[\text{NiCNS}]^+$

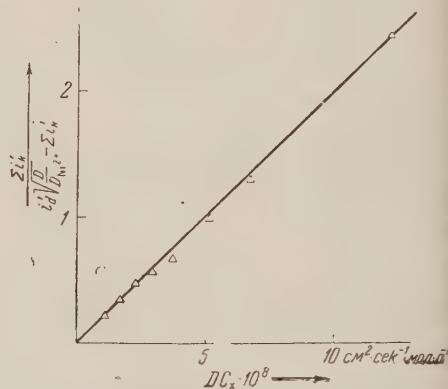


Рис. 4. Установление природы кинетического тока с помощью уравнения Коутецкого

Из рис. 4 следует, что уравнение (14) хорошо согласуется с экспериментальными результатами, т. е. более точная теория также подтверждает предложенный механизм возникновения второй кинетической волны. Из (14) найдено $k_1 = 0,9 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1} (\text{мол/л}^{-1})$, т. е. примерно в 4 раза меньше приближенного значения, что согласуется с выводами ⁽⁷⁾, полученными правда, для одинаковых коэффициентов диффузии. Поправка Будевского ⁽⁸⁾ к уравнению Визнера приближает результат к точному значению.

К сожалению, мы не смогли воспользоваться уравнением Коутецкого ⁽⁹⁾ для схемы (1), а также уравнением Коутецкого ⁽¹⁰⁾ для установления природы восстанавливающихся частиц из-за невозможности учесть одновременную диффузию одного из промежуточных веществ реакции.

Кишиневский государственный университет

Поступило
6 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Турьян, ЖФХ, 31, 2423 (1957). ² S. Frønaeus, Acta Chem. Scand., 7, 21 (1953). ³ А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951).
- ⁴ R. Brdička, K. Wiesner, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 12, 138 (1947).
- ⁵ K. Wiesner, Chem. Listy, 41, 6 (1947). ⁶ J. Koutecky, Сборн. чехосл. хим. работ, 19, 857 (1954). ⁷ J. Koutecky, Сборн. чехосл. хим. работ, 18, 597 (1953).
- ⁸ П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957. ⁹ J. Koutecky, Сборн. чехосл. хим. работ, 19, 1093 (1954). ¹⁰ J. Koutecky, Сборн. чехосл. хим. работ, 21, 1056 (1956).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и Р. Ш. ШАФЕЕВ

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ**

Протекающие на поверхности сульфидных минералов электрохимические процессы оказывают существенное влияние на механизм взаимодействия флотационного реагента с поверхностью сульфидных минералов во флотационной пульпе. Электрохимическая неоднородность поверхности сульфидных минералов ^(1,2), а также существование на поверхности анодных и катодных участков и высокие значения различий потенциалов между такими участками ⁽³⁾ сильно влияют на распределение флотационных реагентов по поверхности частиц минералов. Ионы и молекулы флотационного реагента вблизи поверхности минерала находятся под влиянием электростатических сил, возникающих на электрохимически неоднородной поверхности, вследствие чего дальнейшее распределение этого реагента определяется величиной градиента электростатического поля, возникающего между анодными и катодными участками поверхности.

Микрорадиографическими исследованиями характера распределения ксантогената с радиоактивным изотопом S^{35} по поверхности сульфидных минералов установлено наличие неравномерного характера распределения ксантогената, а также закрепленного ксантогената на поверхности многих сульфидных минералов ^(4,5).

Наряду с существованием электрохимической неоднородности, возникающей вследствие неодинакового химического состава и различия структуры, нами установлена также возможность образования на поверхности участков с различными потенциалами за счет особенностей адсорбции на сульфидных минералах.

Некоторыми исследователями ^(6,7) отмечено повышение концентрации флотационного реагента, в частности ксантогената, в трехфазном контакте минерала с пузырьком воздуха.

Наши исследования распределения анодных и катодных участков, по методике анодной и катодной поляризации ⁽⁸⁾, позволили обнаружить некоторые закономерности в расположении таких участков на поверхности сульфидных минералов. Катодная поляризация проводилась в 0,01 *N* растворе сернокислой меди, а анодная поляризация проводилась — для галенита в 0,1 *N* растворе йодистого калия, для пирита и халькопирита в 0,1 *N* растворе железосинеродистого калия. Режим поляризации в каждом случае устанавливался опытным путем.

На основании полученных результатов обнаружена тенденция концентрирования катодных участков вблизи выступающих частей, а анодных — вблизи менее доступных участков поверхности сульфидных минералов. На рис. 1 приведена типичная микрофотография расположения катодных участков на поверхности галенита. Анионы ксантогената концентрируются в зонах анодных участков и практически отсутствуют в зонах катодных участков.

Для проверки тенденции концентрирования ксантогената в зонах анодных участков нами применен известный в исследованиях коррозии металлов и сплавов метод нанесения царапин на поверхности образцов. На ра-

диограмме, приведенной на рис. 3 а, показано концентрирование в области царапины ксантогената, меченного S^{35} . Катодная поляризация сульфидного минерала с царапиной на поверхности показала отсутствие катодных участков в области царапины (рис. 3 б).

Кроме того, установлено наличие катодного участка под пузырьком воздуха, приближенного к поверхности сульфидного минерала на расстоянии около 0,5 мм. Пузырек воздуха и шлиф пирита находились в течение 1 часа в 0,001% растворе бутилового ксантогената калия с радиоактивным изотопом S^{35} . Радиограмма, приведенная на рис. 2, показывает уменьшение количества закрепленного ксантогената в зоне, расположенной под пузырьком воздуха.

Проведенные исследования показывают значительное влияние адсорбционных процессов на возникновение электрохимической неоднородности и на закрепление и распределение флотационных реагентов по поверхности сульфидных минералов.

Физическая адсорбция протекает значительно быстрее, чем хемосорбция⁽⁹⁾, причем на более доступных частях поверхности минерала количество физически адсорбированного вещества больше, чем в менее доступных участках поверхности. Неодинаковая толщина адсорбционной пленки создает различную трудность прохождения ионов через границу твердого тела — жидкость; за счет этого создается различие потенциалов между менее и более доступными участками поверхности минерала. В более доступных участках создается зона катодных участков вследствие снижения общего потенциала поверхности, что обнаруживается при помощи катодной поляризации поверхности минерала.

Проведение царапины нарушает адсорбционную пленку на поверхности минерала, создавая при этом в месте нанесенной царапины анодный участок, где концентрируется ксантогенат с радиоактивным изотопом S^{35} . Под пузырьком воздуха образуется зона катодного участка в результате диффузии молекул воздуха через границу газ — жидкость, а также вследствие того, что пузырек воздуха в растворе ряда органических веществ имеет отрицательный заряд⁽¹⁰⁾. Подобные адсорбционные явления могут вызвать повышение концентрации ксантогената в зоне трехфазного контакта вследствие изменения адсорбционных процессов на участках поверхности минерала под влиянием газовой фазы пузырька воздуха.

Таким образом, установленное влияние адсорбционных процессов в первую очередь физической адсорбции на изменение потенциала между различными участками поверхности сульфидных минералов, вызывая дополнительное возникновение электрохимической неоднородности поведения сульфидного минерала, которое в значительной степени влияет на распределение флотационных реагентов по поверхности минералов флотационной пульпы.

Институт горного дела
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, ДАН, 118, № 3 (1958). ² И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, ДАН, 121, № 1 (1958). ³ И. Уорк, Принципы флотации, 1941, стр. 194. ⁴ И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, С. П. Зайцева, ДАН, 108, № 5 (1956). ⁵ И. Н. Плаксин, С. П. Зайцева, Р. Ш. Шафеев, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1957). ⁶ W. Ostwald, Koll. Zs., 58, 179 (1935). ⁷ В. И. Классен, Л. П. Старчик, ДАН 115, № 6 (1956); В. И. Классен, Цветные металлы, № 7 (1957). ⁸ Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Сборн. статей, 1950, стр. 235. ⁹ Б. М. Трепнел, Хемосорбция, ИЛ, 1958, стр. 14. ¹⁰ А. Н. Фрукин, З. А. Иофа, М. А. Герович, ЖФХ, 30, в. 7 (1956).

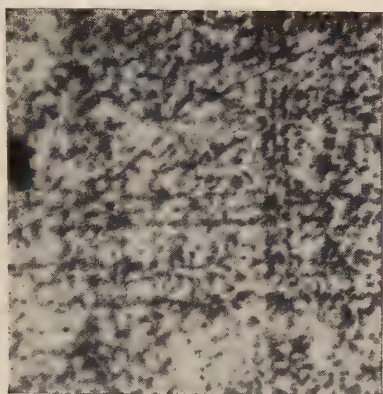


Рис. 1. Микрофотография катодных участков на поверхности галенита. $210\times$

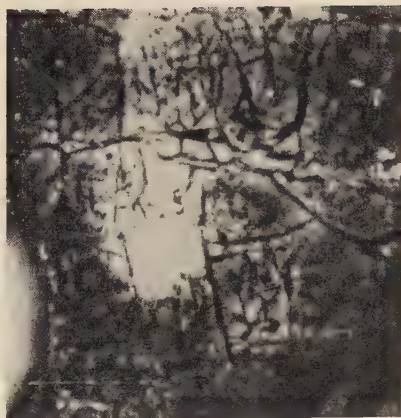


Рис. 2. Фотография шлифа пирита, обработанного 0,001% раствором бутилового ксантогената калия, меченного S^{35} , над которым находился пузырек воздуха

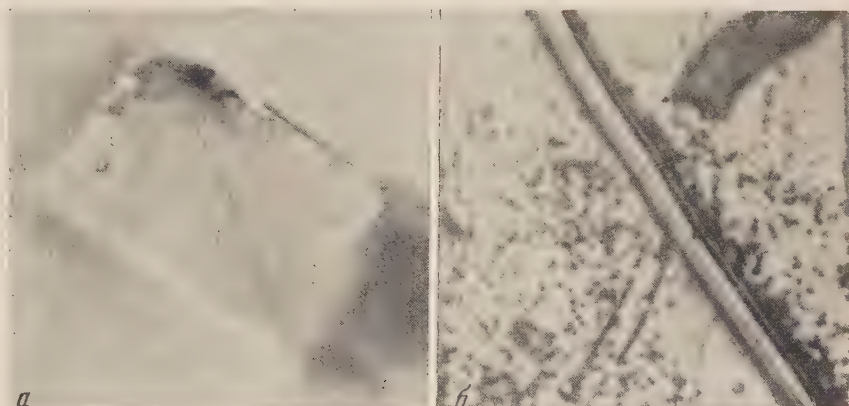
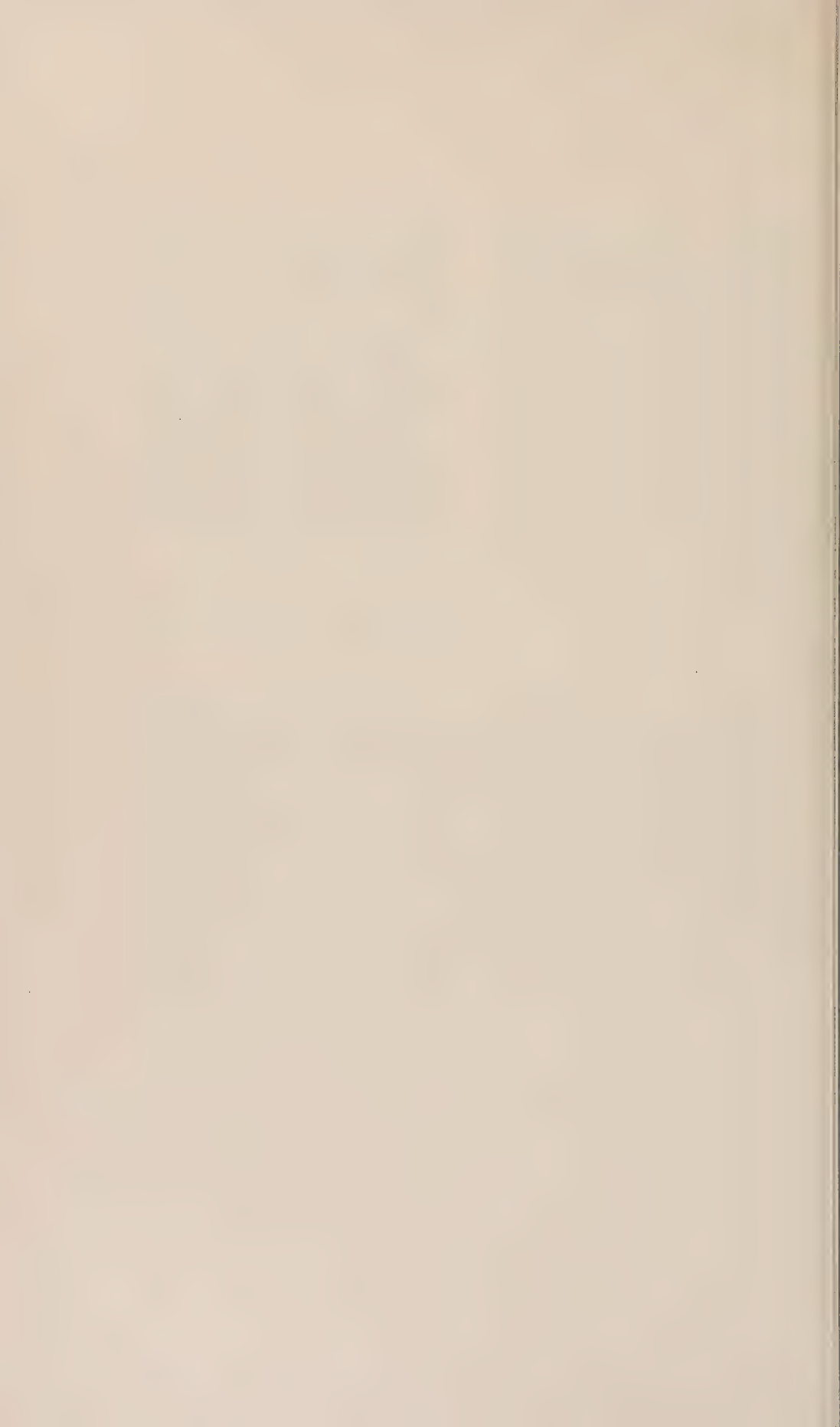


Рис. 3. *а* — микрорадиограмма частицы галенита с царапиной, обработанной 0,001% раствором бутилового ксантогената калия с радиоактивным изотопом S^{35} ; $30\times$; *б* — микрофотография катодных участков на поверхности галенита в области царапины. $210\times$



Г. А. ВЕДЕРНИКОВА

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫЙ ТРАППОВЫЙ МАССИВ ПАДУНСКИХ ПОРОГОВ НА р. АНГАРЕ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 6 X 1958)

Падунский трапповый массив, расположенный на р. Ангаре, явился природным образованием, удобным для строительства Братской гидроэлектростанции. Совместно с М. К. Савинской, Р. Р. Тисдель и др. автор проводил исследования этого массива в течение полевых сезонов 1954 и 1955 гг. Проведенные буровые работы дали материалы, которые в результате петрографической обработки позволили выделить несколько типов пород и по-новому представить строение и состав этого массива, а также пересмотреть прежние представления о нем. О траппах в районе Падунских порогов имеется ряд работ (²⁻⁸ и др.), авторы которых не придавали значения ксенолитам, ассимиляции и дифференциации.

Падунский трапповый массив, или силл (мощностью от 40 до 200 м), залегает в силурийских песчано-глинистых породах. Плоскость соприкосновения их волнистая, что связано не со складчатостью или первичной волнистостью, свойственной некоторым осадочным породам, а скорее с «ведением», вернее, ассимиляцией, последних траппами. Отмечено погружение силла на запад-северо-запад, что соответствует общему наклону (в 5—10°) южносилурийских пород, и выклинивание его на северо-восток. Весь массив в целом имеет полосчатое строение с многочисленными линзами. Это строение сочетается со слоистой структурой осадочных вмещающих пород. На одном листе наблюдается резко секущее отношение траппов с вмещающими породами, представляющее переход силла из одного горизонта в другой.

Вмещающими породами Падунского силла являются песчаники и алевролиты силурийского возраста.

Братский горизонт (S_3^1) представлен красноцветной толщей красно-бурых мергелистых глин с прослоями и линзовидными скоплениями мергелистого и известковистого песчаника (100 м).

Мамырский горизонт (S_1^2), разделенный на три серии:

1. Белые и серые интейские кварцевые песчаники, мелко- и среднезернистые (40 м).
2. Серо-лиловые и буровато-серые мелкозернистые песчаники с известково-глинистым цементом, с прослоями рыхлых песчаников и бурых глин (15 м).
3. Зеленые и зелено-серые кварцевые и кварцево-глинистые и слюдяные песчаники (40 м).

Все осадочные породы в основном представлены угловатыми или округлыми зернами кварца размером от 0,03 до 0,3 мм в песчаниках и от 0,03 до 0,06 мм в алевролитах с примесью свежего микроклина, чешуек слюды, хлорита и зерен карбоната. Из аксессуарных минералов присутствуют апатит, циркон, гранат, сфен и рудные минералы.

Песчано-глинистые породы на контакте с диабазом претерпевают изменения. В песчанике зерна кварца утрачивают обломочную форму, в промежутках между ними появляется калиевый полевой шпат с кристаллографическими

ческими формами, а чешуйки слюды приобретают ориентировку. Структура из псамитовой переходит в гранобластическую, а местами в микролепидобластическую. В приконтактовых частях имеют место ороговикопы и фельдшпатизированные песчаники.

Падунский массив складывается следующими разновидностями: 1) долеритовый диабаз в виде оторочки (до 40 см); 2) пегматоидные габбродиабазы, диабаз-пегматиты (до 50 м) в верхней части массива; 3) призматически-офитовые диабазы, слагающие среднюю часть (до 30 м); 4) пойкилоофитовые, такситоофитовые диабазы, слагающие нижнюю часть (до 80 м) и опять долеритовые диабазы (до 40 см).

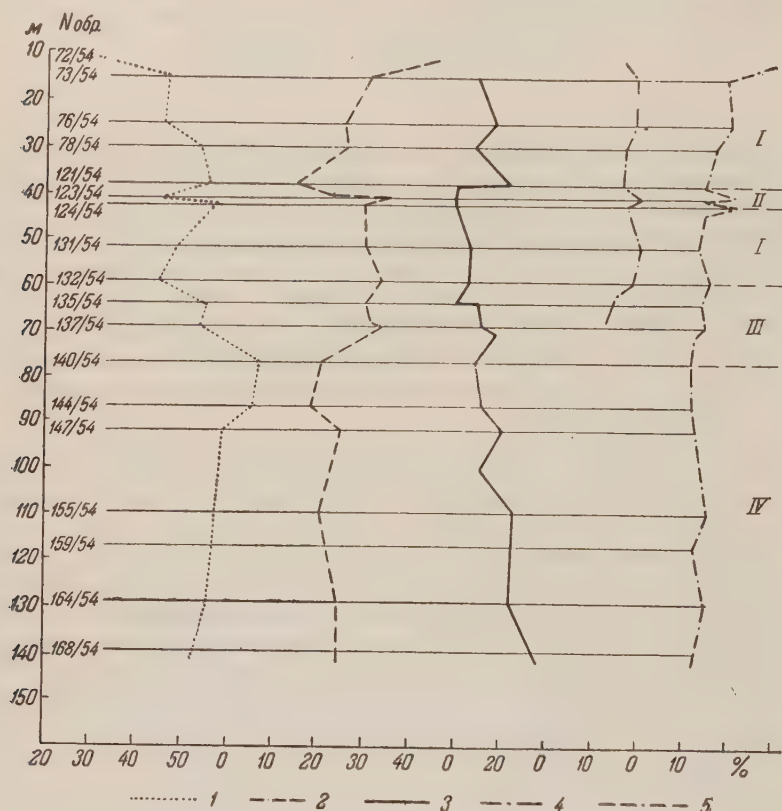


Рис. 1. Диаграмма количественно-минералогического состава. 1 — плагиоклаз; 2 — пироксен; 3 — оливин; 4 — микропегматит; 5 — магнетит. I — пегматоидные габбро-диабазы и диабаз-пегматиты; II — трахитоидные диабазы; III — призматически-офитовые диабазы, IV — пойкилоофитовые и такситоофитовые диабазы

В верхнем горизонте содержатся линзы и полосы трахитоидного диабаз (мощностью до 5 м и длиной до 15 м), а также ксенолиты (от нескольких десятков сантиметров до 3 м в поперечнике) песчаника с образованными за счет него гибридными породами, близкими по своему составу к диоритам и местами переходящими в трахитоидные диабазы. Ксенолиты наблюдаются, как правило, только в верхнем горизонте и располагаются в виде прерывистой полосы.

У пироксена от нижних к верхним горизонтам значение $2V$ увеличивается от $+42$ до $+60^\circ$, N_g от 1,712 до 1,739 и N_p от 1,684 до 1,706, причем увеличивается содержание железа и кальция и уменьшается содержание магния, что соответствует колебаниям En_{48-12} до Fs_{16-44} . У оливина $2V$ уменьшается от 76 до 60° , N_g от 1,762 до 1,792 и N_p от 1,721 до 1,748, что соответствует изменениям Fa_{44-76} . Плагиоклазы в верхней части массива гораздо более кислые, чем в нижней, и изменяются в пределах An_{68-30} .

Анализ показывает, что в массиве не наблюдается закономерного изменения количества минералов по горизонтам. Только кварца и микропегматита в верхнем горизонте значительно больше, чем в нижнем (рис. 1). Химический состав (табл. 1) пород Падунского силла изменяется в связи влиянием верхнего и нижнего контактов (долеритов) и ассимиляционных процессов.

Таблица 1

Химический состав пород Падунских порогов

Элемент	№ 175/54	№ 159/54	№ 140/54	№ 72/54	№ 122/54	№ 500/50	№ 187/54	№ 184/51	№ 177/54	№ 696/54
SiO ₂	46,79	48,09	47,49	47,68	49,30	49,70	48,75	54,80	79,84	91,92
Al ₂ O ₃	1,81	1,57	1,40	3,01	2,03	2,40	1,92	1,01	1,08	1,4
Fe ₂ O ₃	15,45	13,24	16,95	14,06	15,04	15,40	15,16	14,26	0,57	0,4
CaO	3,62	3,51	1,52	6,62	2,95		5,28	3,53		
Na ₂ O	10,68	11,78	10,00	9,53	9,40	12,80	8,47	3,98	6,15	0,1
K ₂ O	6,47	5,87	6,72	4,24	4,97	6,02	4,41	7,03	1,2	1,4
Li ₂ O	0,20	0,27	0,14	0,20	0,19	0,35	0,19	0,15	0,09	нет
CaO	10,05	11,24	11,57	10,26	11,50	9,8	11,04	2,24	5,6	0,42
Ca ₂ O	2,45	2,67	2,60	2,47	3,02	2,47	2,98	2,88	—	0,75
CO ₂	0,62	0,48	0,49	0,79	0,61	0,90	0,71	3,94	—	1,21
2O-	0,41	1,20	0,08	0,61	0,34	0,66	0,54	4,00	0,10	0,13
2O+	0,92	0,60	0,69	0,54	0,60	0,16	0,65	2,07	0,72	0,14
CO ₂	—	—	0,23	—	—	—	—	0,42	3,86	—
Сумма	99,47	100,52	99,88	100,01	99,50	100,2	100,09	100,31	99,21	99,17

Примечание. № 175/54 — долерит из подошвы силла (аналитик А. Попова); № 79/54 — пойкилофитовый диабаз из низа силла (аналитик Никитина); № 140/54 — пегматически-офитовый диабаз, выше; № 72/54 и № 122/54 — диабазо-пегматит из той же части силла (аналитик Попова); № 500/55 — трахитоидный диабаз из линзы (аналитик Львова); № 187/54 — гибридная порода из края ксенолита (аналитик Попова); № 184/54 — ороговикованный песчаник из центра ксенолита (аналитик Никитина); № 177/54 — песчаник из подошвы силла; № 696/54 — песчаник из кровли ксенолита (аналитик Львова).

В Падунском массиве, судя по изменению минералов, в более высоко-метаморфизованных частях и по времени на поздних стадиях кристаллизации магмы наблюдается обогащение железом, а на конечных стадиях — щелочами. Это же в свое время было показано Феннером⁽⁹⁾, Вагером и Диром⁽¹⁰⁾ и В. С. Соболевым⁽¹¹⁾.

Падунский массив представляет собой один из сложных силлов, образовавшийся в результате кристаллизационной дифференциации и ассимиляции; его можно сравнить с Аламджанским⁽¹²⁾ и другими массивами Якутии (например, в Ботуобинском районе), имеющими различные направления дифференциации магмы.

Якутский филиал
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
29 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 М. Kositzki, Verhand. d. Russ. Mineral. Gesellsch. (1847). 2 К. И. Богданович, Геол. иссл. и разв. работы по линии Сиб. ж. д., 1896. 3 Ф. Ю. Левин-Лессинг, Тр. СОПС, 1 (1932). 4 В. М. Масайтис, ДАН, 116, № 2 (1957). 5 С. В. Обручев, Рудн. вестн., № 3—4 (1917). 6 А. Ржонсницкий, Импер. минерал. общ., 2 сер., 48 (1912). 7 В. С. Соболев, Тр. АНИИ, 43 (1936). 8 Чекановский, Изв. СО СГРО, 2, № 5 (1871). 9 И. Д. Черский, Прил. к 50-му тому Зап. имп. Акад. наук, 1888. 10 П. К. Яворский, Геол. иссл. и разв. работы по лин. Сиб. ж. д., (1898). 11 C. N. Tenner, Mineral. Mag., 22 (1931). 12 K. Wager, W. A. Deer, Medd om Gronland, 105, № 4 (1939).

М. Ф. ДЗВЕЛАЯ

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОЛХИДСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 3 XI 1958)

Обширная территория Колхидской низменности (с абсолютной отметкой 0,5—40 м), расположенная в приморской части Грузии, интересна в отношении геологического строения и истории геологического развития.

В последние годы в связи с поисками и разведкой нефтяных залежей на ряде участков Колхидской низменности накопилось много данных о глубинном геологическом строении этой части Западной Грузии. Этой проблеме посвящена настоящая статья, написанная на основании материалов, которые были получены в процессе геологического обслуживания буровых работ (при участии Г. М. Двали, Л. П. Кучава и Г. С. Макасарашвили) и во время проведения мною геологосъемочных работ в 1946—1956 гг. в бортовых частях Колхидской низменности (при участии И. М. Цулукидзе, К. С. Маглаперидзе, Р. С. Пирцхалава и др.)*.

Максимальная глубина отдельных скважин, пробуренных в пределах Колхидской низменности, доходила до 3300 м.

Наиболее древняя стратиграфическая единица, залегающая на глубинах 1250—3205 м, представлена нижнемеловыми наслоениями (мощность до 600 м): серыми мергелистыми глинами и известняками, относимыми к ланжину, баррему, апту и альбу, на основе вмещающей их фауны**.

Из макрофауны определены *Requienia ammonia* Goldf., *Req.* sp., *Rhynchonella* sp., *Terebratula* sp., *Aucellina caucasica* Buch., *nienia* Auc. et Sibiantzi Sok., *Anisoceras* sp. *armatum* Sow., а из микрофауны — *Trochammina* sp., *Giroidina* sp., *Ammodiscus* sp., *Miliolina* sp., *Cristellaria* sp., *Bulina* sp., *Nodosinella* sp., *Nodosaria* sp., *Bolinopsis* sp., *Anomalina* ex gr. *Suturina* Mjatl., *Globigerina* ex gr. *globigerinellinoides* subb., *Gl. infracretacea* Glaesner., *Naplophragmoides* sp.

В Чаладидском районе скважиной № 17 на глубинах 1458—1509 м были вскрыты известняки и мергели, богатые верхнеальбской макрофауной: *Anisoceras* sp. ind. ex gr. *armatum* Sow., *Latidorsella* c. *latidorsata* Mi., *Puzosia* cf. *Planulata* Sow., — а на глубине 2500—2590 м были вскрыты нижнеаптские известняки и мергелистые плотные песчаники с макрофауной: *Neohibolites* et gr. *ewaldissimilis* Stol., *Pecten* cf. *orbicularis* Sok., *Terebratula* cf. *biplicata* (Brocchi) Sow., *Rhynchonella* sp. и др.

Литологически*** аптские образования выражены преимущественно литоморфными известняками, местами окремненными. В последнем случае кварц представлен тонкозернистым агрегатом, почти криптокристаллического сложения. Неизменная пелитоизвестковая основная масса пород

* После проведения буровых работ в некоторое обобщение глубоких буровых материалов по Челади-Кулевскому району производили А. Г. Лалиев, Д. Ю. Пагидзе и Е. К. Вахания, а Г. Н. Никурадзе в 1956 г. составил геологический отчет по Колхидской низменности.

** Определение макрофауны производил М. С. Эристави, а микрофауны — З. А. Надзе.

*** Петрографическая характеристика меловых пород приводится по материалам Т. М. Шатиришвили, которая производила изучение пород под микроскопом.

ержит остатки спикулы губок. Попадаются изометричные зерна ярко-зеленого глауконита и вкрапленники пирита. Легкая фракция состоит в основном из кремнистых обломков (90%). В тяжелой фракции превалирует пирит (%); глауконита не более 6%; единичными зернами представлены циркон, нетит-ильменит, пластинки мусковита и др.

Альб-сеноманские отложения, обладающие общей мощностью до 500 м, характеризуются микрофауной: *Globigerina* ex gr. *infracretacea* Glaesner, *plophragmoides* sp. и др.

Вмещающая органические остатки толща сложена из чередующихся темно-серых алевроитовых мергелей и туфопесчаников, местами глауконитовых. Доставленные с глубины 2254 м мергели состоят из неправильных кристаллических зерен кальцита, в которых разбросаны мелкие, хорошо ограниченные зерна плагиоклаза (лабрадор-андезин).

Плотные песчаники с глубины 1902 м состоят из зеленых и базальтических роговых обманок, бледно-зеленых изометрических зерен пироксенов и плагиоклазов. Часто встречаются зерна магнетит-ильменита, цементно-лавановое стекло. Тяжелая фракция содержит моноклинных пироксенов 50%, зеленых и базальтических роговых обманок 35%, магнетит-ильменита 14%. Попадают единичные зерна эпидота-цоизита. Состав легкой фракции: плагиоклаза 35%, обломков пород 25% и вулканического стекла 40%.

Над нижнемеловыми отложениями, описанными выше, залегают слоистые серые известняки и песчаники верхнемелового возраста общей мощностью 550 м.

На основе палеонтологических материалов в породе выделены: нижняя часть — аналоги турона, верхняя часть синхронична сенону. Сенонские породы охарактеризованы фауной *Inoceramus* sp., *Belemnitella* sp. и др. микрофауной *Globotruncana* ex gr. *arca* (Cushman), *G.* ex gr. *lapparenti* (Cushman), *Cytherella* sp., *Bulimina* aff. *abrupta* d'Orb., *Stensioina excelsa* (Reuss), *Anomalina* sp., *Nodosaria* sp., *Textularia* sp., *Globotruncana* ex gr. *linneiana* White, *Ratundina* ex gr. *marginata* (Reuss) и др.

Турон представлен серыми толстослоистыми известняками с *Inoceramus* с характерной для них микрофауной: *Globotruncana linneiana* (d'Orb.), *G.* ex gr. *linneiana* (d'Orb.), *G.* ex gr. *marginata* Reuss, *Globigerina* ex gr. *dubia* Egger., *Anomalina ammonoides* (Reuss), *Textularia* sp.

Туфогенная порода турона под микроскопом представлена стекловатым агрегатом, состоящим из зеленоватого обломочного вулканического стекла пятнами или отрывочными тонкими прожилками кальцита. Тяжелая фракция содержит: моноклинных пироксенов 6%, зеленых роговых обманок 9%, пирита 5%, единичных зерен шпинеля, нерудных непрозрачных образований 7% и др. Легкая фракция выражена вулканическим стеклом.

В восточной части депрессии, в окрестностях с. Квалони и др., в разрезе верхнего мела участвует примерно 120-метровая толща вулканогенных пород — это аналоги свиты мтавари (турон).

Сенонские слои района Квалони имеют мощность до 250 м и в основном сложены кристаллическими известняками, характеризующимися следующим составом. Тяжелая фракция: глауконита 6%, биотита 12%, неопределенных карбонатных образований до 70% и др. Легкая фракция: мелких зерен кварца 6%, светлых зерен плагиоклаза 8%, карбонатных образований до 10% и др.

На верхнемеловые известняки налегают брекчиевидные известняки (мощностью до 40 м), в которых встречаются *Terebratulina* и обильная микрофауна: *Cibicides pygmaeus* (Hantken), *Gyroldina sparksi* White, *Eponides humphreysi* Nuttall, *Pulenia coryelli* White, *Bulimina inflata* Sequen, *Globigerina bulloides* d'Orb., *Gaydryina retusa* Cushman, *Pulvinulinella culter* (P. et I.), *Textularia* sp., *Anomalina* sp.

На основе указанных организмов всю толщу можно принять за аналоги туронского яруса и палеоценовых слоев. Однако отделить друг от друга эти

стратиграфические единицы по данным кернов, как отмечает З. А. Имнадзе, нет возможности.

Выше палеоцена располагаются серые известняки, зеленые мергели и песчаники эоцена мощностью до 150 м. Над эоценом согласно залегают хадумские глины (мощностью до 10 м), последовательно покрываемые рифтовыми темно-серыми глинами майкопа общей мощностью несколько метров. Далее разрез прерывается, вероятно вследствие размылов. Лежащие выше разновозрастные породы представлены глинами, суглинками, песчаниками и местами конгломератами; по литолого-фациальному характеру и содержанию в этих отложениях органическим остаткам в пределах центральной полосы Колхидской низменности они легко разделяются на две части: восточную и западную, пограничная линия между которыми проходит примерно по Чаладидскому меридиану.

В восточной части участка в Квалонском районе над хадумом выделяются майкопские слои (S. 1.), миоцен, без подразделения (до 200 м), мэотис (400 м), понт (800 м) и колхидская серия от киммерия до постплиоцена включительно (до 450 м). В западной части, на участках Малтаква — Поты — Кулеры над эоценовыми мергелями мощностью в несколько метров залегают слои мэотиса (до 600 м), понта (400 м), киммерия (320 м), куяльника (110 м), местами аналоги гурийских слоев (60 м) и чаудинские слои (100 м), выше которых постплиоценовые отложения, S. str. (до 80 м).

Обнаруженная в плиоценовых наслоениях района Малтаква и Кулеры макрофауна позволила выделить здесь древнеевксинские, карагантские, новоевксинские, древнечерноморские и другие отложения, частично уже описанные в литературе.

В результате геотектонических движений, происшедших в Западной Грузии на протяжении ее геологического развития и с особой силой проявившихся после мелового периода и в постплиоценовое время, все описанные выше слои смяты в разной степени. Меловые слои сильно дислоцированы, местами образуют крутые и даже разорванные складки; менее дислоцированы слои палеогена и еще менее — слои миоцена и плиоцена; четвертичные слои чуть заметно гофрированы.

Всем этим движениям обязан своим формированием имеющийся в горах Колхидской низменности ряд крутых и пологих структур, имеющих в основном направление с северо-запада на юго-восток, а местами — почти широтное. Крылья структур в пределах развития мезозойских отложений имеют падения под углом до 35° , а в пределах развития миоцен-плиоценовых слоев до 10° . Четвертичные отложения большей частью слабо дислоцированы, угол падения слоев не превышает 6° ; только в некоторых частях южного борта Колхидской низменности, как в окрестностях Цвермагала, четвертичные конгломераты падают под углом до 15° .

Из подземных структур как наиболее крупные в центральной части Колхидской низменности зафиксированы Чаладидская, Квалонская, Копитнарская, Набадинская, Копитнарская и Григолет-Пичорская (?) антиклинали. Из синклиналей назовем Коратскую, Хоргскую и Потыскую (?).

Дислоцированность описанных выше слоев не ограничивается территорией, занимающей центральную часть Колхидской низменности. Она имеет продолжение как на север — в сторону Центральной Мегрелии, так и на юг — в сторону Центральной Гурии. В северной части наиболее приподнятой структурой является Цаишская антиклиналь, сложенная в присводовой части ауцелиновыми глинами альба и известняками турон-сенона. В южной части заслуживает внимания Гулианская антиклиналь, сложенная из палеоцен-эоценовых туфогенных образований. Центральная Мегрелия представляет собой две крупные синклинали (Мазандара-Чогскую и Джуми-Саджиджаойскую), осложненные несколькими пологими антиклиналями. Занимающая центральную часть Гурии широкая так называемая Гурийская синклиналь осложнена крутыми антиклиналями диапирового (?) типа.

сел. Гора-Бережоули) и излиянием постмиоценовых андезито-базальтов сел. Баилети, Насакирали и др.).

Итак, вся Колхидская низменность, расположенная между Абхазско-егрельской складчатой полосой и Аджарским хребтом, является большой инклинорией, сложенной преимущественно меловыми и палеоген-плиоценовыми породами. Меловые и плиоценовые структуры перекрыты постплиоценовым накоплением со средней мощностью 100 м.

Данными гравиметрических исследований (Б. К. Балавадзе, М. С. Абалия и др.), и сейсмических наблюдений (Г. М. Прангишвили, Г. К. Тваладзе, М. К. Айзенберг и др.) представленная выше тектоническая характеристика глубинного строения Колхидской низменности подтверждается.

Возможно, что отмеченная своеобразная дислоцированность слоев, участвующих в строении Колхидской низменности, вызвана наличием лежащей на большой глубине земной коры Колхети жесткой массы, названной П. Ренгартеном Рионско-Дзирульской подзоной (и она включена в состав кавказской пологоскладчатой зоны), Б. Ф. Меффертом — кристаллической плитой, а А. И. Джанелидзе — грузинской глыбой.

Поступило
21 I 1957

В. В. ИВАНОВ, Л. Ф. БОРИСЕНКО и Н. В. ЛИЗУНОВ

СКАНДИЙ В МИНЕРАЛАХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ И ГРЕЙЗЕНОВ ОДНОЙ ИЗ ИНТРУЗИЙ хр. ПОЛОУСНОГО

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 23 V 1958)

Широко рассеянный в породах земной коры скандий на последних этапах кристаллизации в пегматитовую и пневматолито-гидротермальную стадию может образовывать повышенные концентрации, размер и специфика которых зависят от геолого-геохимических особенностей месторождения.

Вольфрамит-касситеритовые образования грейзенового типа представляют в этом отношении наибольший интерес.

Свойство скандия концентрироваться в пневматолитовых месторождениях грейзенового типа было впервые показано на примере месторождений Рудных гор (Садисдорф, Циннвальд) Г. Эбергардом ⁽⁴⁾ и Р. Мейером ⁽³⁾, а затем В. Гольдшмидтом ⁽²⁾, которыми в вольфрамитах и касситеритах этих месторождений обнаружены десятые доли процента трехоксида скандия. Повышенные содержания скандия в последнее время были отмечены Л. Ф. Борисенко и Н. В. Лизуновым ⁽¹⁾ для некоторых грейзеновых месторождений Казахстана.

В 1955 г. содержания скандия были установлены нами в минералах кварцево-оловянно-вольфрамовых жил (грейзеновый тип) одного из гранитных массивов хр. Полоусного. По генезису и минералого-геохимическим особенностям эти образования имеют много общего с минерализацией месторождения Циннвальд.

Изученный участок приурочен к гранитному массиву, который прорывает мощную толщу терригенных осадочных пород верхнеюрского возраста. Гранитный массив сложен в основном среднезернистыми биотитовыми гранитами, местами грейзенизированными. Оруденение представлено кварцевыми, кварцево-топазовыми жилами и грейзенами с касситеритом и вольфрамитом. Преимущественное простирание их — северо-восток 20—30° с падением на северо-запад; реже рудные тела имеют северо-западное простирание 280—300° с падением на юго-запад. Для большей части жил характерно пологое падение под углом от 5—8 до 38—40°. Граниты, вмещающие рудные жилы, грейзенизированы. Мощность околосильных грейзенов колеблется от нескольких сантиметров до нескольких метров.

Главными жильными минералами являются кварц, топаз, циннвальдит, мусковит и флюорит. Рудные минералы представлены вольфрамитом, арсе-

Таблица

Содержание Sc_2O_3 в минералах *

Минерал	Число определений	В том числе обнаружен скандий	Содержание в %		
			миним.	максим.	среднее
Вольфрамит	22	22	0,05	0,1	0,07
Касситерит	28	28	0,02	0,2	0,04
Циннвальдит	14	14	0,005	0,05	0,01

* Количественные спектральные определения скандия выполнены Н. В. Лизуновым.

пиритом, сфалеритом, молибденитом и менее распространенными — галени-
м, пиритом, халькопиритом, висмутином, самородным висмутом. Присут-
ствие скандия установлено в вольфрамите, касситерите и циннвальдите
(табл. 1).

В о л ь ф р а м и т встречается главным образом в жилах выполнения.
В отдельных случаях присутствие мелкокрапленного вольфрамита отме-
чается в околожильных грейзенах. В жилах выполнения вольфрамит обычно
образует сплошные гнездообразные скопления размером 5×10 см, а также
встречается в виде отдельных кристал-
лов таблитчатой формы (рис. 1). Дан-
ные химического анализа вольфрамит*

WO_3 75,79, FeO 9,58, MnO 14,62,

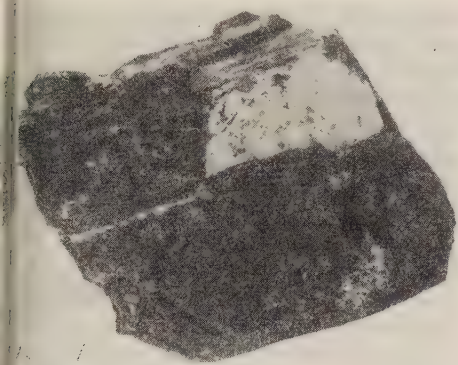


Рис. 1. Крупные кристаллы вольфрамита
таблитчатой формы из жильного выполнения

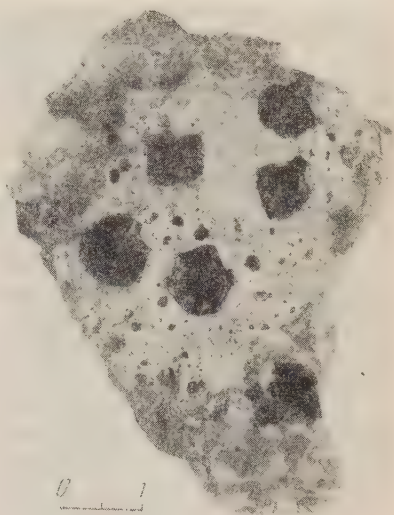


Рис. 2. Кристаллы касситерита в
кварце жильного выполнения

Nb_2O_5 0,21, Ta_2O_5 0,11, Sc_2O_3 0,08) и пересчет на химическую формулу
показывают, что гюбнеритовая молекула несколько превалирует над фер-
ритовой. Сравнение результатов химического анализа изученных нами
вольфрамитов и вольфрамитов
из Циннвальда дает основание
говорить о сходстве их хими-
ческого состава.



Рис. 3. Циннвальдит из зальбанда рудных жил

количества ниобия ($\sim 0,2\%$ Nb_2O_5) и титана (до $0,05\%$ TiO_2); в отдельных
образцах был обнаружен тантал.

К а с с и т е р и т встречается в жильном выполнении как в виде от-
дельных хорошо образованных кристаллов, размер которых достигает 2 см
в поперечнике, так и в виде скоплений мелких кристаллов. Кристаллы кас-

По данным спектрального
анализа, все образцы воль-
фрамита показали присутст-
вие повышенных содержаний
скандия. Минимальное содер-
жание Sc_2O_3 в вольфрамите
составляет $\sim 0,05\%$, а макси-
мальное $\sim 0,1\%$. Среднее со-
держание Sc_2O_3 $0,07\%$.

Помимо скандия, все ана-
лизированные образцы воль-
фрамита содержали заметные

* Аналитик С. Н. Федорчук.

ситерита имеют обычно короткопризматический габитус с хорошо развитыми гранями пирамиды (рис. 2). Часто встречаются двойники и сростки. Окраска сситерита довольно разнообразна: бурая, серая, светло-коричневая и др. Преобладают темноокрашенные тона.

Обычно касситерит ассоциирует с вольфрамитом и арсенопиритом.

Все проанализированные образцы касситерита содержали повышенное количество скандия. Минимальное содержание Sc_2O_3 в касситерите составляет $\sim 0,02\%$, максимальное $\sim 0,2\%$. Среднее содержание Sc_2O_3 равно $0,074\%$. При анализе образцов касситерита на скандий обращалось внимание на окраску минерала, однако какой-либо зависимости содержаний Sc_2O_3 от окраски анализируемого образца подметить не удалось. Кроме скандия изученные касситериты содержат примесь ниобия ($\sim 0,55\% Nb_2O_5$), галлия, циркония и титана. Во многих образцах касситерита был обнаружен талит и в некоторых — индий.

Циннвальдит встречается в виде скоплений в тесном сростании с вольфрамитом или в виде зон, которые состоят из отдельных крупных чешуй (до 2—3 см в поперечнике) или пачек этих чешуй, толщиной до 1 см (рис. 3). Цвет циннвальдита светло-коричневый. Все анализированные образцы циннвальдита показали наличие скандия. Однако среднее содержание Sc_2O_3 в циннвальдите значительно ниже, чем в вольфрамите и касситерите месторождения, и составляет $\sim 0,02\%$. Следует отметить также повышенные содержания в циннвальдите лития и галлия и присутствие в отдельных образцах индия.

Таким образом, полученные нами данные позволяют говорить о родстве минерализации в этом районе с наиболее известным в классической литературе месторождением Рудных гор — Циннвальд.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
22 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Ф. Борисенко, Н. В. Лизунов, Геохимия, № 3 (1958).
² В. М. Гольдшмидт, К. Петерс, Сборн. статей по геохимии редких элементов, 1938. ³ G. Eberhard, Sitzungsber. Kgl. Pr. Acad. Wiss. Berlin, Phys.-math. Kl. 851 (1908); 404 (1910). ⁴ R. Meyer, O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, 1910.

Е. А. ИВАНОВА и И. И. ЧУДИНОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ФАУНЕ ДЕВОНА КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 7 XII 1958)

Порядок и последовательность смены фауны всех трех отделов девона в Кузнецком бассейне достаточно хорошо выяснены работами многих исследователей. Для всех «слоев» (которые правильнее считать горизонтами) девона разработанной стратиграфической схемы даны подробные списки основных систематических групп фауны. Правда, не вся фауна еще изучена, и по мере углубления и совершенствования методики изучения фауны возможно выделение новых видов и родов даже среди изученных групп.

Небольшая фауна, обнаруженная нами осенью 1957 г. в окрестностях с. Лебедянки Анжеро-Судженского района, содержит отдельные формы, новые в систематическом отношении, а, напротив, хорошо известные, но ранее не описанные, отсутствующими в девоне Кузнецкого бассейна. Этот комплекс для Кузбасса фаунистический комплекс дополняет наши знания по стратиграфии и позволяет более полно осветить палеогеографию девонского периода.

Основную особенность нового фаунистического комплекса составляют формы *Gruenewaldtia* aff. *latilinguis* (Schnur), отличающиеся от представителей этого вида из других местонахождений удлиненной формой и крупными размерами. Как известно, *Gruenewaldtia* до сих пор не была найдена в Кузбассе и вообще восточнее Урала. Слои с *Gruenewaldtia* залегают стратиграфически ниже широко известных в литературе отложений среднего девона с. Лебедянки. В верхней части этих слоев обнаружен *Stringocephalus turritini* Defr. Находка этой характерной формы также заслуживает особого внимания, так как до сих пор считалось, что *Stringocephalus* в Кузбассе отсутствует*.

В фауне так называемых лебедянских (алчедатских) или чиелевых слоев М. К. Коровин⁽¹⁾ отметил наличие нескольких последовательных комплексов. Различие этих комплексов хорошо видно также по работе Л. Л. Халфина⁽²⁾, в которой дается детальное описание брахиопод окрестностей с. Лебедянки. Распределение описаний фауны по местонахождениям, данное в той же работе Л. Л. Халфина, ясно указывает на наличие по крайней мере двух комплексов: верхнего, более молодого (встреченного в северных частях р. Китат), и нижнего, более древнего (по р. Алчедат и по р. Китат, в ее впадении). В настоящее время мы считаем возможным в отложениях девона окрестностей с. Лебедянки, мощностью свыше 200 м, наметить три фаунистических комплекса, характеризующих следующие горизонты:

1. Нижний горизонт — с *Gruenewaldtia*. Кроме них в этом горизонте встречаются крупные *Gypidulina*, *Undispirifer*, *Plicochonetes*, атрипиды и некоторые другие обычные для девона Кузбасса брахиоподы, а в

* Указание Петца на нахождение *Stringocephalus* оказалось ошибочным: как выяснил М. А. Ржонсницкой, за *Stringocephalus* им были приняты *Chascothyris salairica* Ržon.

верхних частях — *Stringocephalus burtini* Defr. Из табулят местами часто встречаются очень крупные колонии родов *Roemeripora* и *Thecostegia* придающие фауне своеобразный облик; в других местах преобладают *Alveolitella*, *Coenetes*, *Thamnopora* (*Th. cervicornis* (Blainv.), *Th. polyformis* (Schloth.), *Th. alta* (Tchern.), *Th. beliakovi* (Dubat.)). Более редко встречаются колонии *Placocoenites*, *Tyrganolithes*, *Pachyfavosites* (*P. polymorphus* (Goldf.)) и очень редко *Favosites*, а также ругозы, мшанки и рецептакулы. Отложения с этой фауной обнажаются по р. Китат около 2—3 км выше впадения р. Алчедат, а их верхние слои — в низах карьера с. Лебедянки.

Средний горизонт — с обильными *Euryspirifer cheehiel* (Korow.), *Delthyris altschedatiensis* Korow., *Atrypa lebedjanica* Rzon. и многочисленной другой фауной, описанной Л. Л. Халфиным, — составляет тот комплекс, который считается обычно характерным для «фауны с. Лебедянки». В нижних слоях этого горизонта нами найдены еще редкие *Stringocephalus* а также *Yunnanella* aff. *triloba* Tien — род, до сих пор в Кузбассе не обнаруженный и считавшийся руководящим для верхнего девона, хотя в среднем девоне находки *Yunnanella* указываются в Закавказье и Средней Азии. Кроме перечисленных брахиопод для среднего горизонта характерны очень обильные и разнообразные колонии мшанок, преимущественно рода *Platystrophia*, ругозы, как колониальные, так и одиночные, и табуляты. Последние представлены большей частью родами с ветвистой формой колоний. Наиболее часто встречаются роды *Thamnopora*, *Alveolitella*, *Coenites*, *Cladopora*, реже массивные *Favosites* и стелющиеся колонии *Aulopora*. Заслуживает внимания первая находка в D₂ Кузбасса представителей рода *Striatopora*, так как виды этого рода являются характерными для нижнего девона. Обнажения среднего горизонта имеются по р. Алчедат и по правому берегу р. Китат, ниже ее устья.

Верхний горизонт — с более редкими *E. cheehiel* (Korow.) многочисленными *Anathyris helmertseni* (Buch.) и выше с *A. phalaena* (Phal.) некоторыми другими брахиоподами, мшанками, ругозами и табулятами. Выходы этого горизонта находятся по р. Китат, начиная с 2 км ниже впадения р. Алчедат.

Касаясь определения геологического возраста, следует указать, что давно уже установленный верхнеживетский возраст девона окрестностей с. Лебедянки относится только к среднему горизонту, который обычно отождествляли с понятием «девона окрестностей с. Лебедянки», или «чиелевских слоями». Фауна верхнего горизонта напоминает по своему составу фауну так называемого зарубинского известняка, который некоторыми авторами относился сначала (3) и относится еще до сих пор к живетскому возрасту, а другими (5) — уже к франскому. В. А. Иванова высказывала мнение, что отложения с *Anathyris* по р. Китат следует также относить к франскому ярусу. Установление возраста выделяемого нами нижнего горизонта представляет еще некоторые затруднения до монографического описания фауны. Верхняя часть слоев, содержащих нижний комплекс, обнажающаяся в низах карьера с. Лебедянки, относилась К. В. Радугиным к эйфелю. Прохождение в еще более низких слоях *Gruenewaldtia*, характерной западноевропейской эйфельской (вернее кузэнской) формы, казалось бы, подтверждало такое определение возраста. Однако, как известно, уже на Урале *Gruenewaldtia* встречается и в живетских отложениях; кроме того, присутствие хотя и несколько выше по разрезу, *Stringocephalus* и другой сопутствующей фауны указывает скорее на живетский возраст также и нижнего горизонта, но более древний, чем известные до сих пор слои с. Лебедянки с *cheehiel*.

Девон окрестностей с. Лебедянки, вернее его средний горизонт, как подробно освещено Л. Л. Халфиным (4), по общему фаунистическому комплексу ближе к девону Минусинских бассейнов, Алтая и Южного Китая, чем к фауне живетских отложений других районов Кузнецкого бассейна, в частности Присалаирья, а также Урала. Это сходство особенно под-

вается нахождением *E. cheehiel*, по которому и возникло название «чие-
вая фауна».

Чиелевая фауна севера Кузнецкого бассейна, по предположению Л. Л. Халфина, является унаследованной от более древней фауны эйфельского возраста, существовавшей в том же бассейне. Это предположение подтверждается нашими находками: более древняя, чем чиелевая фауна, а именно фауна нижнего горизонта с *Gruenewaldtia*, включает широко распространенные формы, общие с Уралом и Средней Азией. Это указывает на свободное сообщение с открытым морем на западе северного участка Кузнецкого бассейна. В более южных участках Кузбасса — в Барзасском районе, Присалаирье — фауна этого времени (барзасская свита, керлегешские и карачкинские слои) имеет совершенно иной состав вследствие других фациальных условий. Бассейн более позднего времени, с чиелевой фауной, на севере (с. Лебедянка) также имел более свободное сообщение с открытым морем, чем другие районы распространения этой фауны в Саяно-Алтайской области, так как нигде в другом месте она не достигает такого обилия и разнообразия, как в окрестностях с. Лебедянки, откуда, очевидно, как предполагал Л. Л. Халфин, и должно было идти ее распространение. Однако пути расселения и распространения этой позднеживетской фауны сейчас еще недостаточно прослежены. Можно только отметить, что в соседних к истоку Минусинских бассейнах комплекс «чиелевой» фауны (бейские слои) постепенно обедняется в направлении с юга на север, хотя даже и в южных местонахождениях (р. Бея, р. Тей), где этот комплекс наиболее богат, он не достигает того разнообразия, какое наблюдается в фауне окрестностей с. Лебедянки. Этот факт может служить указанием на то, что прямая связь между Минусинскими бассейнами и севером Кузнецкого в позднеживетское время, как предполагал В. С. Мелешенко⁽⁶⁾, на самом деле отсутствовала*.

Наши находки подчеркивают фаунистическое отличие моря севера Кузбасса (с. Лебедянка) от его более южных частей не только в верхнеживетское (чиеловое), но и в более раннее время. Таким образом, если Кузнецкий бассейн в целом относился в живетское время к общей с Северным Казахстаном зоогеографической провинции, о чем пишет Д. В. Наливкин⁽⁸⁾, то его северная окраина должна быть отнесена уже к другой, более северной провинции; вместе с этим в фауне с. Лебедянки имеется значительная приесь восточноазиатских (китайских) форм.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
2 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. К. Коровин, Тр. Общ. изуч. Томск. края, в. 1 (1927). ² Л. Л. Халфин, Изв. Томск. индустр. инст., 57, в. 1 (1937). ³ М. А. Ржонсницкая, р. ВСЕГЕИ (1952). ⁴ Л. Л. Халфин, Изв. Томск. индустр. инст., 55, в. 3 (1936). ⁵ В. А. Иванин, Уч. зап. Томск. унив., № 11 (1948). ⁶ В. С. Мелешенко, Информ. сборн. ВСЕГЕИ, 3 (1956). ⁷ Г. И. Теодорович, Б. Я. Полонская, стратиграфия, петрография и фации девона, М., 1958. ⁸ Д. В. Наливкин, Тр. сесс. Всесоюз. палеонтол. общ., 1957, стр. 77.

* Это подтверждается и общим изменением с юга на север фациального характера осадков⁽⁷⁾.

А. Б. ИВАНОВСКИЙ

К ВОПРОСУ О СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ ПОЛОЖЕНИИ
НИЖНЕЛУДЛОВСКОГО ПОДЪЯРУСА В ПРЕДЕЛАХ ЗАПАДНОЙ
ЧАСТИ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 7 XII 1958)

Согласно существующей в настоящее время стратиграфической схеме верхняя часть известнякового разреза силурийских отложений в пределах западной части Сибирской платформы относится к нижнелудловскому подъярусу. Впервые эти образования были выделены А. Ф. Абушиком⁽¹⁾ на основании изучения фауны остракод. В дальнейшем О. И. Никифорова⁽²⁾ использовала данные этого исследователя при составлении общепринятой сейчас стратиграфической схемы ордовикских и силурийских отложений Сибирской платформы.

С 1955 г. в пределах рассматриваемого региона проводятся тематические геологические исследования Енисейской экспедицией под руководством С. П. Микуцкого, в которых принимал участие и автор. Результатом этих работ явилось составление детальных стратиграфических разрезов палеозойских отложений, в том числе и силурийских. Породы силурийского возраста обнаружены и послойно описаны в районе Норильска, в бассейне р. Ханты-Ке (рр. Кулюмбе и Горбиячин), на р. Курейке, в бассейне р. Нижней Тунгуски (рр. Нижняя Тунгуска, Северная и Летняя), на реках Сухой Тунгуске и Бахте. Существование карбонатной толщи, которую О. И. Никифорова отнесла к нижнему лудлову, было доказано для рр. Горбиячина и Курейки.

Эти отложения представляют собой самую верхнюю часть известнякового разреза силурийских отложений. Сложены они серыми и темно-серыми, часто плитчатыми известняками с большим количеством водорослей-строматопор. Встречаются также брахиоподы, табуляты, остракоды, редкие наutilus-оидеи и ругозы. Мощность толщи не превышает 40—50 м.

Различными исследователями в этих образованиях были обнаружены следующие органические остатки: строматопоры (определения В. И. Яворского) — *Clathrodictyon fastigiatum* Nich., *Cl. regularis* Ros., *Stromatopora rzhonsnickii* Jav.; табуляты (определения Б. С. Соколова) — *Favosites* sp. gr. *festivus* B. Tschern., *Thamnopora kureikaensis* Sok. и несколько представителей рода *Parastriatopora*, близких *P. mutabilis* Sok. и *P. tschernyschewi* Sok.; брахиоподы (определения О. И. Никифоровой) *Protathyris didyma* Dalm.; новые виды остракод, принадлежащие родам *Leperditia*, *Schrenkia*, *Beyrichia*, *Rayella*, *Hermannina*, *Moierina*, *Longiscula* (определения А. Ф. Абушиком). Из ругоз были определены *Phaulactis cyathophylloides* Ryder и *Cyathactis tenuiseptatus* Soshk.

Автор настоящей статьи производил определения силурийских ругоз, собранных лично, а также переданных ему сотрудниками экспедиции. В результате этих исследований были сделаны выводы, согласно которым упомянутую толщу точнее относить не к лудловскому ярусу верхнего силурия, а в верхней части венлокского яруса нижнего силурия.

Все указанные виды строматопороидей на р. Курейке встречаются и в более древних отложениях, отнесенных О. И. Никифоровой к венлоку. *Favosites festivus* B. Tsch. и *Thamnopora kureikaensis* Sok., согласно заклю-

нию Б. С. Соколова, не являются характерными верхнесилурийскими формами, а представители рода *Parastriatorpota* вообще наиболее распространены в нижнем силуре; *P. tschernyschevi* была установлена Б. С. Соколовым в верхнем лlandoвери на р. Курейке, а *P. mutabilis* в тех же отложениях Горбиячина.

Что же касается ругоз, то *Phaulactis cyathophylloides* распространен как в лудловских, так и в венлокских отложениях Подолии, Средней Азии, Сибири, о. Готланд, Англии и других районов, а *Cyathactis tenuiseptatus* был описан Е. Д. Сошкиной из средней части кочумдекской свиты р. Подаменной Тунгуски (венлок?).

Среди рассматриваемой толщи на рр. Курейке и Горбиячине совершенно обнаружены типичные для верхнего силура такие характерные ругозы, как представители родов *Kyrophylum*, *Spongophyllum* и *Endophyllum* диссепиментами, прерывающими септы, а также омфиматоидные и цистиллоидные кораллы родов *Pholadophyllum*, *Stortophyllum*, *Hedstromophyllum* и т. д., пластинки первичных септ которых распадаются на отдельные трабекулы. В то же время в лудловских отложениях других геологических регионов (Средняя Азия, Подолия, Урал, Алтай, о. Готланд, Австралия и т. д.) эти формы попадают очень часто.

Protathyris didyma распространен (по данным О. И. Никифоровой) в алиновецком (верхний венлок) и скальском (нижний лудлов) горизонтах Подолии, в гребенских (лудловских) слоях Новой Земли, в фавозитовых и сфаринских слоях (лудлов) Средней Азии, а также известен и из венлокских лудловских отложений Западной Европы (Англия и о. Готланд). Поскольку представители *P. didyma*, помимо лудлова, известны и из венлока, этот вид считать типично верхнесилурийским не следует.

Описанные А. Ф. Абушиком остракоды принадлежат еще мало изученным родам *Leperditia*, *Schrenkia*, *Hermannina*, *Beyrichia*, *Longiscula*, *Rayella* новому роду *Moierina*. Представители *Leperditia* и *Beyrichia* существовали на протяжении всего силура и девона; род *Hermannina* известен как лудловских, так и в венлокских отложениях, а роды *Longiscula* и *Rayella* распространены в силуре и ордовике. Все они, согласно утверждениям А. Ф. Абушика¹⁾, представлены новыми видами. Что же касается верхнесилурийского рода *Schrenkia*, то в пределах Сибирской платформы он также представлен одним новым видом. Такое большое количество новых форм при отсутствии установленных ранее затрудняет проведение на основании изучения комплекса остракод стратиграфических выводов и корреляцию разрезов.

Таким образом, как среди сборов автора, так и среди сборов других исследователей отсутствуют типичные для лудловского яруса формы. Фауна кишечнополостных, преобладающая в этом разрезе, в целом носит раннесилурийский облик. Это побудило нас сделать вывод, что отнесение рассматриваемой толщи к нижнелудловскому подъярису недостаточно обосновано и ее точнее считать верхневенлокской.

Сибирский научно-исследовательский институт
геологии, геофизики и минерального сырья

Поступило
2 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Ф. Абушиком, Вестн. Лен. унив., № 6, сер. геол. и геогр., в. 1 (1957)

² О. И. Никифорова, Матер. ВСЕГЕИ, нов. сер., в. 7 (1955).

А. И. ЛЯШЕНКО и С. И. НОВОЖИЛОВА

К ВОПРОСУ О ВОЗРАСТЕ И РАСЧЛЕНЕНИИ ШУГУРОВСКОЙ СВИТЫ ВЕРХНЕГО ДЕВОНА ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 XI 1958)

На территории Куйбышевской и Оренбургской обл. (на Самарской Луке и в Завольжье), в Татарской АССР и в некоторых других районах Волго-Уральской области в отложениях нижнефранского подъяруса развита мощная толща глинисто-карбонатных или карбонатно-глинистых, более или менее битуминозных пород, известная под названием шугуровской свиты. Мощность свиты колеблется от нескольких метров до 250 м.

В полных разрезах шугуровская свита подразделяется на 3 литологические пачки: нижнюю — преимущественно карбонатную, среднюю — карбонатно-глинистую или глинистую, верхнюю — глинисто-карбонатную.

Породы шугуровской свиты отличаются значительной битуминозностью в связи с чем они охарактеризованы специфичной фауной доманикового облика, представленной главным образом тонкостенными пелечиподами, относящимися к родам *Pterochaenia*, *Ontaria*, *Buchiola* и др., а также лингулами кониконхиями, бактридами и другими группами.

Только в некоторых разрезах в менее битуминозных прослоях изредка встречаются замковые брахиоподы и другая фауна, существовавшая в условиях с нормальным газовым режимом.

Так как указанные выше группы фауны являются недостаточно изученными, возникают большие затруднения в определении возраста пород шугуровской свиты.

В связи с тем, что в верхней пачке свиты была встречена саргаевская фауна — *Ladogia simensis* Mark., *Anatrypa timanica* Mark., *Lamelliceras spirifer novosibiricus* Toll. и др., — а С. Н. Наумовой во всей толще шугуровской свиты в Байтуганской опорной скважине определен псковско-хворостанский (хворостанский) комплекс спор, ее стали сопоставлять с хворостанским (верхнещигровским) горизонтом центральных областей Русской платформы и саргаевскими слоями Волго-Уральской области. Такая точка зрения в настоящее время общепринята (¹, ², ⁵).

Однако такая трактовка возраста плохо согласуется с палеогеографией и историей осадконакопления на Русской платформе в нижнефранское время.

Появление больших прогибов и накопление мощных толщ преимущественно глинистых пород приурочено не к хворостанскому (саргаевскому), а к тиманскому (нижнещигровскому) времени. Хворостанское же (верхнещигровское или саргаевское) море на Русской платформе характеризуется устойчивым режимом, отсутствием значительных дифференциальных движений морского дна, что нашло свое отражение в отложении известняков, отличающихся большей выдержанностью литологического состава и небольшим колебанием мощностей, обычно не превышающих 50 м (?).

Для решения вопроса о возрасте шугуровской свиты необходимо изучать такие разрезы, в которых среди битуминозных пород встречаются прослои небитуминозных отложений, охарактеризованные нормальной морской фауной.

Таковыми особенностями обладают разрезы восточной части Самарской Луки, где хорошо развиты нижняя и средняя пачки шугуровской свиты, которые раньше назывались ниже- и верхнезольненской свитами.

Брахииподы, встреченные в этих отложениях, обладают значительным сходством с семилукскими формами, что привело к неправильному определению возраста зольненской свиты, которая сначала была сопоставлена З. А. Андратьевой с семилукским горизонтом Центральных областей Русской платформы и доманиковым горизонтом Волго-Уральской области, а затем И. Новожиловой и Л. З. Егоровой с хворостанским (верхнешигровским) горизонтом Центральных областей и саргаевскими слоями Волго-Уральской области — так же как и шугуровская свита (¹, ², ⁵).

Монографическое изучение брахипод из соответствующих отложений Тимана и других районов Русской платформы, произведенное А. И. Ляшенко (⁴), позволило авторам настоящей статьи переопределить фауну брахипод, встреченную в нижней и средней пачках шугуровской свиты Самарской Луки и установить более древний возраст ее. В нижней пачке свиты, лежащей на отложениях кыновских слоев, встречены *Schizophoria*, *U. emsi* Ljasch., *Atrypa* cf. *grossheimi* Ljasch., *Uchtopirifer nalivekini* Ljasch., *Uchtopirifer verneuili* var. *echinosus* Ljasch. и др. (Березовская площадь, в. № 8, глубина 1777—1787 м; скв. № 1, глубина 1771—1776,8 м; скв. № 4, глубина 1766—1773 м, Жигулевская площадь, скв. № 8, глубина 1635—1639 м; скв. № 17, глубина 1649—1651 м и др.). Перечисленные формы характерны для тиманской свиты Ухтинского района южного Тимана и архединского горизонта Сталинградской обл. Некоторые из перечисленных форм встречаются в отложениях, относимых к кыновским слоям.

В отложениях средней части шугуровской свиты (в верхнезольненской свите) Самарской Луки, в том числе в карбонатном прослое, залегающем под кровлей ее, встречены *Striatopoductus karasikae* Ljasch., *Hypothyridina aesemilukiana* Ljasch., *Uchtopirifer timanicus* Ljasch., *U. angulosus* Ljasch., *Cyrtospirifer* ex gr. *verneuili* Murch. и др. (Березовская площадь, в. № 8, глубина 1755—1762 м; Стрельный овраг, скв. № 1, глубина 1446—1552 м и др.). Перечисленные формы характерны для нефтьюльского горизонта Тимана, кикинского горизонта Центральных областей и верхней части кыновских слоев Волго-Уральской области. Из этого же прослоя известняка Е. Н. Поленовой были определены остракоды: *Cavellina depiana* Eg., *Uchtovia polenovae* Eg. и др., — впервые описанные В. Г. Егоровым из нефтьюльского горизонта Тимана.

Кроме того, в некоторых разрезах Татарии и Оренбургской обл. в отложениях нижней и средней пачек шугуровской свиты А. И. Ляшенко и П. Ляшенко определены брахиподы, гониатиты и тектакулиты, характерные для тиманской свиты, архединского и кикинского горизонтов, в том числе *Liorhynchus uchensis* Ljasch., *Uchtopirifer nalivekini* Ljasch., *Koenenispirifer nalivekini* G. Ljasch., *Homotenus kikinensis* G. Ljasch. (Байтуган, Акбаево и др.). Все это позволяет нижнюю пачку шугуровской свиты и подстилающие ее отложения, относимые к кыновским слоям, сопоставить с архединским горизонтом и в дальнейшем относить к этому горизонту.

Средняя пачка шугуровской свиты хорошо сопоставляется с кикинским горизонтом, и нам кажется, что было бы целесообразным в дальнейшем называть ее кикинским горизонтом.

Верхнюю глинисто-карбонатную пачку шугуровской свиты Заволжья, характеризованную в ряде разрезов саргаевской фауной, следует относить к саргаевскому горизонту. Название же шугуровская свита можно применять для обозначения битуминозных отложений, относящихся к нескольким стратиграфическим горизонтам нижнефранского подъяруса.

Поступило
6 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. И. Новожилова, Сборн. Девон Русской платформы, 1953. ² Б. В. Нейман, ДАН, 103, № 5 (1955). ³ А. И. Ляшенко, Тр. ВНИГНИ, № 6 (1956). ⁴ А. И. Ляшенко, Тр. ВНИГНИ, № 9 (1958). ⁵ В. Н. Тихий и др. Волго-Уральская нефтеносная область. Девонские отложения, 1957.

И. Н. ТИХВИНСКИЙ

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ РЕЛЬЕФА ПЕРМСКОЙ СУШИ ЮГА ТАТАРИИ И ПРИЛЕГАЮЩИХ РАЙОНОВ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 29 XI 1958)

Материалы структурного бурения позволили к середине 40-х годов окончательно подтвердить наличие в геологической истории Среднего Поволжья континентального перерыва, охватывавшего конец нижнепермской и начала верхнепермской эпох, и приступить к рассмотрению тех процессов, с которыми было связано формирование рельефа пермской суши⁽¹⁻³⁾.

Однако отрывочность имевшихся в то время сведений не давала возможности судить об общих чертах рельефа пермского материкового пространства Среднего Поволжья. Этот пробел теперь может быть в какой-то мере восполнен анализом большого объема новых данных, которые были собраны многими сотнями скважин, пробуренных в последнее десятилетие.

Автор настоящей статьи, обрабатывавший материалы, касающиеся разведочных площадей юга Татарии и прилегающих районов, пришел к следующим изложенным ниже выводам по вопросам истории формирования и общей характеристики рельефа пермской суши указанной территории.

Рассмотрение распространения в пределах исследованной области различных возрастных подразделений пермских отложений и их взаимоотношений (рис. 1) показывает, что история возникновения этой суши и формирования ее рельефа свелась к следующим основным этапам:

1. Общие поднятия на грани сакмарского и артинского веков. Полное осушение территории, до этого (за исключением, быть может, некоторых районов на крайнем западе) покрытой морем. Интенсивное разрушение выветренных на дневную поверхность карбонатных и карбонатно-сульфатных скальных марских пород.

2. Опускания в конце артинского века на крайнем востоке, приведшие к морской трансгрессии.

3. Продвижение береговой линии моря в филипповское время к западу в связи с увеличением размаха трансгрессии.

4. Поднятия, ознаменовавшие начало иренского времени, что вызвало регрессию бассейна.

5. Сильные предсоликамские поднятия, сопровождавшиеся полным осушением всей описываемой территории. Заложение основных карстово-эрозионных форм рельефа пермского материкового пространства.

6. Прогрессивно нараставшие оседания соликамского и последующего верхнепермского, времени. Уменьшение пространств пермской суши. Углубление климата. Интенсификация карстовых процессов, делювио- и пролювиообразование. Моделирование рельефа. Полное погребение его к концу нижнеказанского времени.

Имеющийся в распоряжении автора материал позволяет предпринять попытку нарисовать более или менее конкретную картину расположения основных форм рельефа пермской суши изученной территории.

Известно, что карстопроявления наибольшей интенсивности и глубины приурочиваются к повышенным участкам суши. Известно также, что в д

в речных долинах карстово-эрозионного рельефа могут накапливаться, а затем сохраняться осадочные образования, обладающие большей стратиграфической полнотой, нежели в районах его повышенных участков.

В пределах изученной территории поверхность пермской суши наиболее сильно была закарстована в бассейнах рр. Зая и Шешмы и в полосе, прилегающей к низовьям р. Камы (см. рис. 1). К этим районам, где карстом охвачены не только отложения стерлитамакского и тастубского, но местами даже верхней части швагеринового горизонта, по-видимому, и были приурочены (для восточной и северной части описываемой территории) водораздельные пространства восточной окраины пермского материка.

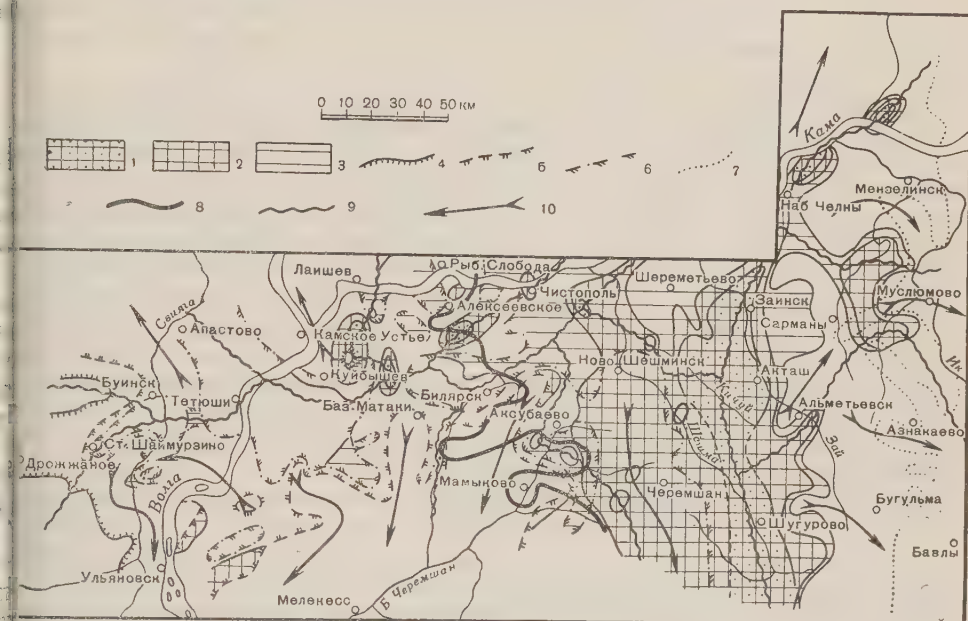


рис. 1. Карта рельефа пермской суши. Районы, в пределах которых закарстованы отложения: 1 — сакмарского яруса, включительно до верхней части швагеринового горизонта; 2 — стерлитамакского и верхней трети тастубского горизонта; 3 — стерлитамакского горизонта (в западной половине территории забрежничированы). Границы распространения отложений: 4 — тастубского горизонта; 5 — верхней трети тастубского горизонта; 6 — стерлитамакского, горизонта; 7 — артинского яруса (западная); 8 — уфимской свиты (западная); 9 — линии основных водоразделов; 10 — главные направления сноса продуктов разрушения

Большая полнота разреза пермских, в том числе и нижнепермских, отложений на крайнем востоке Татарии (см. рис. 1) и вместе с тем максимальная полнота нижнеказанских отложений в центральных частях елсекской впадины свидетельствуют о понижении рельефа пермской суши в этих направлениях. Особенно сильно это понижение происходило на востоке.

Ценные данные для характеристики рельефа описываемой части пермского материка дает прослеживание западной границы распространения пермских отложений, ингрессивно, в виде языков, вдающихся в ее пределы (см. рис. 1). Вытягиваясь в западном направлении, эти языки намечают затопы водами уфимского бассейна понижения рельефа, располагавшиеся между полуостровами останцовых возвышенностей. В последних наблюдаются наиболее стратиграфически полные разрезы сакмарских образований, включающие отложения стерлитамакского горизонта.

Для суждения о характере рельефа центральных частей пермской суши изученной территории интересный материал дает прослеживание границ рас-

пространения в ее пределах различных возрастных пачек нижнеказанского подъяруса.

Выясняется, что наиболее древние пачки морских нижнеказанских образований развиты в Ульяновском Поволжье лишь в местах, где в условиях континентального размыва уничтожены нижнепермские отложения вплоть до нижних слоев тастубского горизонта.

Сравнение сведений о мощности и стратиграфической полноте осадочных образований нижнеказанского подъяруса с аналогичными сведениями, касающимися сохранившихся от размыва надшвагериновых сакмарских отложений, указывает на явно выраженную обратную зависимость между этими величинами для каждого данного пункта. Тем самым намечается возможность использования карты равных мощностей оставшихся от размыва тастубских образований для суждения о деталях характеристики рельефа пермской суши.

Из данных такой карты можно получить представление о равнинном рельефе рассматриваемого участка пермского материка, амплитуда колебаний высот поверхности которого составляла 50—70 м. Это представление необходимо дополнить данными о мощностях стерлитамакских образований, развитых на указанной территории в виде отдельных останцов, местами образующих крутыми склонами (см. рис. 1). Мощность их достигает 30 м и более. Следовательно, амплитуда колебания высот рельефа могла достигать 100 м.

Итак, выявляется, что наиболее значительные возвышенности пермской суши располагались, в пределах изученной территории, в бассейнах рр. Шешмы и Зая — в области Татарского свода, в низовьях р. Камы и севернее — в области так называемого северного купола Татарского свода, также по северо-западной окраине Мелекесской впадины. Сама Мелекесская впадина и Ульяновско-Сурский прогиб в рельефе пермской суши выражались как области понижений.

Таким образом, намечается взаимосвязь основных форм рельефа пермской суши со структурами первого порядка современного тектонического плана изученной территории. Эта взаимосвязь частично прослеживается и для структур второго и даже третьего порядка (см. рис. 1). Следовательно, структурный план описываемой территории в середине пермского периода был весьма близок к ее современному структурному плану.

Геолого-поисковая контора
треста Татнефтегазразведка

Поступало
27 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Герасимов, Тр. Естеств.-научн. инст. при Молот. гос. ун-в., в. 2 (1944).
² Б. В. Селивановский, Сов. геол., сб. 28 (1948). ³ Г. И. Теодорович, Карбонатные фации нижней перми — верхнего карбона Урало-Волжской области, М., 1949.

А. Г. НАУМОВ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗООПЛАНКТОНА В ЮЖНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком А. А. Григорьевым 29 XI 1958)

Планктонологические исследования в III рейсе Морской Антарктической экспедиции АН СССР на «Оби» проводились, как и ранее, по трем основным направлениям: 1) качественная и количественная характеристика планктона; 2) выявление скоплений крупных форм планктона, служащих пищей для китов («криль»), и 3) зоогеографическое районирование поверхностных вод по видам-индикаторам в планктоне.

По имеющимся литературным данным, во всем секторе работ экспедиции до сего времени произведено всего лишь около 30 планктонных станций. Немногочисленные работы, относящиеся к планктону тихоокеанского сектора Антарктики (1-4), освещают лишь качественный состав планктона, распределение отдельных видов или имеют характер обзора (4), базирующегося на небольшом материале. Имеющиеся в нашем распоряжении количественные данные охватывают южную часть Тасманова моря, открытые воды Тихого океана от 150° в. д. до берегов Южной Америки и от кромки плавающего льда до 40° ю. ш., а на разрезе острова Пасхи (по 109° з. д.) до 27° ю. ш. Таким образом, исследованиями охвачена вся южная часть Тихого океана.

Сборы были проведены по трем меридиональным разрезам, одному диагональному и по разрезу вдоль чилийского побережья Южной Америки. Разрезы были осуществлены в 1958 г. в следующие сроки:

Разрез	№№ станций	Время сборов
Тасманово море	342—353	11—17 III
Новая Зеландия — о-ва Баллени — Земля Виктории	354—373	18—28 III
Море Росса до 160° з. д.	375—381	28 III—2 IV
По 160° з. д.	381—396	2—11 VI
Диагональный разрез к морю Амундсена	397—404	15—20 VI
По 109° з. д. до о. Пасхи	408—432	23 IV—7 V
о. Пасхи — Вальпараисо (Чили)	433—445	11—22 V
Вдоль берегов Южной Америки	446—450	1—5 VI
В пр. Дрэка — западный	451—457	6—8 VI
В пр. Дрэка — восточный	459—469	10—13 VI

Количественные сборы планктона производились стандартной сетью Джеди (диаметр колец 37/50 см, мельничное сито № 38) с горизонтов: 0—25; 25—50; 50—100; 100—200; 200—500 м. При недостатке времени на станции, штормовой погоде (при ветре свыше 24 м/сек) или крайней бедности планктона (как, например, в субтропических водах) серия заменялась тотальной пробой 0—100 м, что было достаточно для составления карты распределения биомассы планктона в этом слое.

Предварительная обработка сборов производилась следующим образом: пробы фиксировались 4%-м формалином, фильтровались через фильтры из мельничного сита того же номера (№ 38) и взвешивались на аптекарских весах (вместе с фильтром, вес которого определялся заранее). Для определения видового состава проба просматривалась под бинокуляром.

В высоких широтах (65—70° ю. ш.) огромное влияние на качественное состояние и количественную характеристику планктона оказывает ледовая

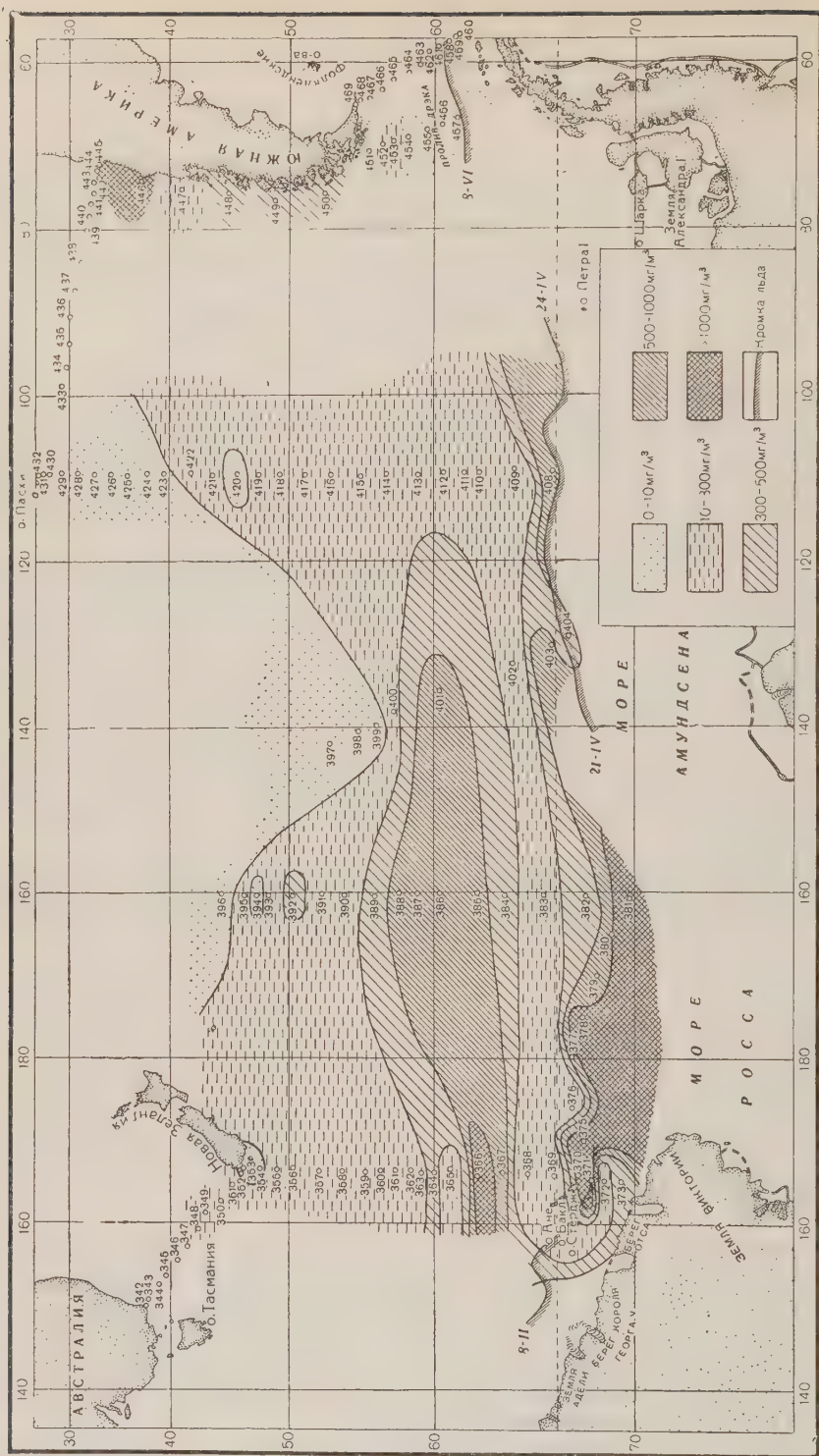


Рис. 1. Карта распределения биомассы планктона в слое 0—100 м

обстановка, определяющая условия жизни в водах деятельного слоя и сезонное состояние планктона. На станциях, расположенных у кромки материкового припая или вблизи него, наблюдалось зимнее или ранневесеннее состояние планктона, характеризующееся незначительной биомассой зоопланктона и отсутствием фитопланктона. Для этих районов характерны

ранние возрастные стадии Copepoda: *Calanus propinquus*, *Calanoides acutus*, *Rhincalanus gigas*, *Paraeuchaeta antarctica*, *Metridia gerlachei*.

Далее к северу (на станциях №№ 334, 335, 370 и т. д.) происходят смена она в планктоне и заметное увеличение его биомассы, появляются более поздние стадии развития Copepoda. Общая биомасса планктона возрастает нескольких миллиграмм до 2—3 г на 1 м³ (в слое 0—100 м), а в некоторых случаях (в зоне плавучего льда, станция № 371) до 7—8 г/м³. По биологической сезонности планктон этих вод может быть охарактеризован как типично весенний: наблюдается мощное развитие фитопланктона, который и составляет основную биомассу в верхних горизонтах. Из видов фитопланктона в цветении особенно большую роль играют *Synedra spatula*, *Chaetoceros neglectus* и *Corethron* sp.

Зоопланктон в зоне плавучих льдов количественно несколько богаче, чем в припайной зоне, однако количество его все же еще невелико. По видовому составу зоопланктон сохраняет характерные черты Антарктической зоны. Вертикальное распределение планктона в прилежащих к материкову широтах и близлежащих к этому району плавучих льдах характеризуется следующими изменениями: на станциях, прилежащих к припаю, — лучшее состояние планктона, отсутствие фитопланктона и незначительное увеличение биомассы в нижних горизонтах; на более северных станциях (станции №№ 330, 371) основная биомасса (начало цветения) занимает поверхностный горизонт (0—25 м); еще севернее фитопланктон, достигающий своего развития, распространяется в более глубокие слои (до 100 м, а севернее — еще глубже). Высокая биомасса южных широт к северу от 65° ю. ш. уменьшается до умеренных величин и достигает не выше 300 мг/м³. Акватория с умеренной биомассой занимает весьма большое пространство к северу. Сезонное состояние и видовой состав планктона на всем этом участке неоднородны, так как здесь захватывается и большая часть субантарктической зоогеографической области.

Южная часть этого пространства населена типично антарктическим комплексом планктонных организмов и находится в поздневесеннем состоянии. Чем ближе к северу в широтах примерно от 64 до 58° ю. ш. биомасса значительно увеличивается, образуя вытянутый в широтном направлении «язык» повышенной биомассы, образованный за счет летнего максимума зоопланктона и характеризующийся биомассой 300—500 мг/м³, а в центральной части и до 1000 мг/м³. У северных границ этого «языка» происходит смена видового состава и типично антарктический комплекс организмов замещается субантарктическим, где руководящей формой является *Calanus simillimus*. Так, этот вид уже встречается на станциях №№ 363, 387, 389 и т. д., одновременно с уходящими на глубину ниже 100 м (по данным гидрологического отряда 1) предположительно холодный промежуточный слой) антарктическими видами *Rhincalanus gigas*, *Paraeuchaeta antarctica*, *Calanoides acutus*, *Calanus propinquus*. Еще далее к северу, судя по возрастным стадиям Copepoda, планктон находится в осенней фазе развития.

В верхнем слое воды четко выражены вертикальные суточные миграции (на глубинах 50—100 м) *Calanus simillimus*. Интересно, что наибольшие показатели биомассы для этой части акватории зачастую дает не верхний 100-метровый слой, а слой 100—200 м, т. е., как указывалось выше, предположительно холодный промежуточный слой.

К северу от акватории, характеризующейся умеренной биомассой, идут бедные планктоном воды, населенные умеренно-тепловодной фауной. Биомасса в этих водах не превышает 10 мг/м³. Основная часть этих вод лежит в субтропической зоогеографической области (по предварительному делению К. А. Бродского). В центральной части низкая биомасса, опускаясь к югу, захватывает часть вод, принадлежащих к субантарктике.

Разрез, проведенный вдоль чилийского побережья Южной Америки, совмещаясь с ним разрез в пр. Дрэка показали, что воды восточной части Тихого океана испытывают сильное влияние холодного Перуанского

(Гумбольдтова) течения. Кроме того, следует учитывать, что работы экспедиции проводились здесь с 1 по 13 VII, т. е. в начале зимнего периода.

В северной части разреза вдоль берегов Южной Америки наблюдается развитие фитопланктона. Далее к югу биомасса падает, доходя до минимальных значений в северной части пролива Дрэка, где в это время уже наблюдается зимнее состояние планктона. Биомасса в проливе, за исключением крайних северных точек, не превышает 10 мг/м^3 в слое 0—100 м. В вертикальном распределении характерно незначительное увеличение биомассы в слое 200—500 м (до $40\text{--}50 \text{ мг/м}^3$).

Из числа крупных планктеров, представляющих интерес как кормовые объекты китов, в антарктических водах наиболее распространены эуфаузииды, и особенно *Euphausia superba*. Следует сразу же сказать, что существующие планктонные сети плохо улавливают этих сравнительно крупных и очень подвижных животных, так что по нашим сетным сборам можно только относительно верно судить о распространении и количестве эуфаузиид по их молодым стадиям, которые легко и достаточно часто улавливаются планктонными сетями.

В наиболее южных обследованных нами точках, в районе берегового пролива у материка Антарктиды, встречаются лишь отдельные экземпляры ранних личиночных стадий (были обнаружены II и III науплии и ранние каллеотопис) эуфаузиид. Однако неоднократно отмеченное маммологом экспедиции Б. А. Зенковичем и нами значительное число кормящихся групп китов (преимущественно малые полосатики Минке и финвалы) позволяет предположить здесь наличие стай половозрелых эуфаузиид, которые выходят в поверхностные слои вследствие затемнения подледных вод. Здесь они особенно доступны китообразным, которые постоянно уходят под лед, появляясь в полыньях и трещинах не чаще чем через 10—15 мин. Севернее, в зоне плавучих льдов, молодь эуфаузиид представлена несколько богаче, в основном мелкими и средними фурцилиями. Еще дальше к северу количество эуфаузиид (молоди) постепенно увеличивается, доходя до 80—100 экземпляров на литр проб стандартной сетью Джели, в слое от 0 до 500 м в районе «языка повышенной биомассы». Далее к северу количество эуфаузиид снова сокращается и в субантарктике типично антарктические виды заменяются субантарктическими (в основном из рода *Thysanoessa*). В северной части субантарктики число этих эуфаузиид достигает иногда 25—35 молодых особей в пробах стандартной сетью Джели на 0—500 м. Большое скопление половозрелых эуфаузий было обнаружено нами у о-вов Баллени при разноступенчатом депрессорном тралении. После получасового траления косолабом на 0—500 м при скорости судна 4—4,5 узла было добыто около 80 половозрелых эуфаузий. В этом же районе было обнаружено огромное скопление китов, которое было оценено Б. А. Зенковичем в несколько тысяч голов. Из других видов «крыля» в исследованной акватории почти повсеместно распространена гипериида *Parathemisto gaudichaudi*, встречающаяся, однако, в большинстве случаев в небольших количествах. Крылоногие моллюски, представленные в Антарктике несколькими некрупными видами, не образуют скоплений с большой биомассой и как «крыль» не имеют существенного значения.

В заключение приносим глубокую благодарность сотрудникам биологического отряда Морской антарктической экспедиции и лаборатории планктона Института океанологии АН СССР, и особенно чл.-корр. АН СССР В. Г. Богорову, профессорам А. П. Андрияшеву, К. А. Бродскому и П. Усачеву, оказавшим нам большую помощь и проявившим живой интерес к нашей работе.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
28 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. de C. Baker, Disc. Rep., 5, 27, 201 (1954). ² W. Giesbrecht, Copepoden Resultats du voyage de la «Belgica», Rap. sci. Zool., 1902. ³ J. W. S. Marshall, Norw. whal. Gaz., № 3, 127 (1956). ⁴ P. Foxton, Disc. Rep., 5, 28, 191 (1956).

К. Б. КОРДЭ

ПРОБЛЕМАТИЧЕСКИЕ ОСТАТКИ ИЗ КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 20 X 1958)

Кембрийские отложения юго-востока Сибирской платформы изобилуют остатками фауны и флоры. В этом районе в кембрии чрезвычайно развиты археоциаты, трилобиты и хиолиты. Встречаются также брохиоподы. Большое разнообразие видов обнаруживает род *Eriphiton*. Эти водоросли совместно с археоциатами и самостоятельно) строили биогермы. Однако, помимо хорошо определимых представителей кембрийского органического мира, здесь встречаются остатки организмов, которые могут быть определены до разной степени детальности. Одна из таких форм была обнаружена в отложениях верхов атдабанского горизонта алданского яруса на р. Лене, 2 км ниже д. Юдйя. Эти осадки соответствуют времени коренных изменений в режиме кембрийского моря — на границе атдабанского и синского времени. Возможно, что происшедшее изменение морских течений было причиной переноса мельчайших планктонных организмов, которые в более древних слоях этого района не обнаружены. Они названы *Lenaella reticulata*.

Это очень своеобразные мелкие формы, отчетливо различимые в шлифах, приуроченные к очень узкому стратиграфическому диапазону. Насколько не известно из литературы, они нигде до сих пор не были встречены.

Другие остатки, наоборот, принадлежат достаточно крупным организмам, достигавшим, судя по находкам, 2—3 см. Они были встречены в рифовых известняках среднего кембрия р. Амги совместно с эпифитоновыми водорослями и сифонейми. Чрезвычайно важным является то, что в материале были обнаружены как совсем молодые экземпляры, так и уже развившиеся особи, что позволило сделать некоторые предположения об их происхождении. Это были одиночные бентонные формы, прикреплявшиеся субстрату особым подошвообразным образованием, раза в два большего размера, чем диаметр самого тела. Подошва имеется у всех обнаруженных коллекции экземпляров — уже начиная с размера 0,5 см. Скелет молодых особей имеет мешковидную форму, несколько суживающуюся книзу, к подошве. На верхнем конце гидроподобного мешка располагалось отверстие, занимающее у молодых экземпляров третью часть дистального конца. Это отверстие обнаружено только у одного из двух молодых экземпляров, у которого оно смещено к одной стороне, чем, возможно, намечается билатеральная симметрия. По-видимому, это отверстие образовывалось в процессе развития организма, постепенно увеличиваясь в размерах, и у взрослых форм стало занимать всю верхнюю часть тела.

Скелет этих организмов, видимо, нарастал циклами — секторами, юмкообразно расширяющимися кверху. Непосредственно между этими секторами никаких перегородок, отделяющих их от нижней части скелета, не обнаружено, но на их границах помещаются карманоподобные углубления, через которые, по-видимому, помимо верхней части организма, осуществлялось сообщение с внешней средой.

Скелет значительно перекристаллизован, но местами создается впечатление о его мелкопористом строении, особенно у молодых экземпляров.

Поверх скелета некоторых форм видна слоистая корочка иного, чем скелетного строения. Она располагается равномерным слоем по всему скелету. Возможно, что это слегка обызвествленные ткани, но, вернее всего, это известковая корочка, образованная выделяющими известь водорослями.

Таким образом, наличием оскулумоподобного отверстия на дистальном конце у молодых особей и полости внутри скелета и намечающейся пористостью его обнаруженные формы напоминают губок; в то же время тонкие стенки скелета сложены однородным кальцитом (спикулы нигде не обнаружены); внешняя форма скелета гидроподобна.

Характер роста их очень похож на Coelenterata. Он был связан, по-видимому, с циклическим нарастанием, без отшнуровывания от материнского организма.

Однако, несмотря на сходство некоторых черт строения обнаруженных организмов с губками, все же их вряд ли можно причислить к губкам, хотя бы из-за отсутствия спикул в скелете. Более всего они, пожалуй, тяготеют к кишечнополостным — Hydrozoa.

Ниже помещается описание обнаруженных организмов.

INSERTAE SEDIS

Lenaella g. n.

Тип рода — *Lenaella reticulata* Korde; р. Лена, 2 км выше д. Юдя; нижний кембрий, атдабанский горизонт.

Диагноз. Скелет известковый, цилиндрический, с незамкнутым вершиным концом, округлый в поперечном сечении. Стенка скелета прободена близко располагающимися слегка изгибающимися вверх и наружу каналами с овальным сечением, с более длинной поперечной осью. В тангенциальном сечении скелет сеткоподобен.

Lenaella reticulata Korde sp. n.

Рис. 1, 1, 4

Голотип — ПИН АН СССР № 496; шлиф; р. Лена; нижний кембрий, атдабанский горизонт.

Описание. Известковый скелет цилиндрический, с поперечником в два раза меньшим (0,56 мм) по сравнению с длиной (1,2 мм).

Вся стенка скелета прободена каналами, направленными вверх, расширяющимися от 0,041 до 0,025 мм и изгибающимися наружу.

Каналы в сечении сплюснутые по направлению снизу вверх, овальные формы, неветвящиеся. Длина каналов и толщина стенки скелета 0,11 мм. Каналы, прободаящие скелет, открываются наружу овальными отверстиями у наших экземпляров равными $0,09 \times 0,041$ мм, с поперечной осью 0,09 мм. Промежутки, стенки между каналами, незначительной толщины 0,001 мм. Поэтому скелет выглядит сетчатым. Внутри скелета находится полость.

Фациальная приуроченность и сопутствующая фауна и флора. Встречены в желтовато-серых водорослевых известняках совместно с археоциатами *Carinocyathus* sp., *Lenocyathus* и *Etmophyllum* и водорослями *Epiphyton plumosum* Korde и *Epiphyton minor* Korde.

Геологический возраст и распространение. р. Лена, 2 км выше д. Юдя; нижний кембрий, атдабанский горизонт.

Lenaella longa sp. n.

Рис. 1, 2—3

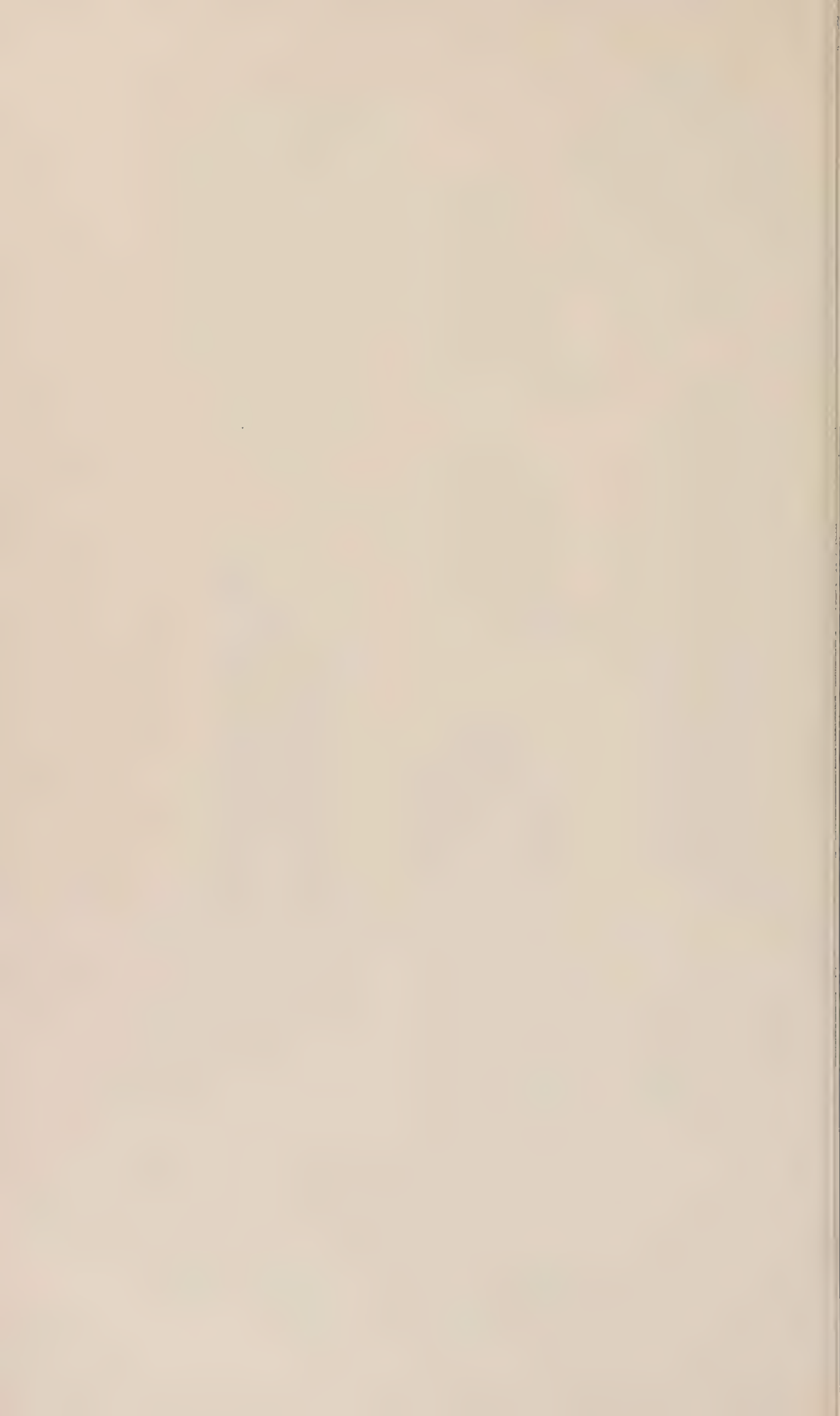
Голотип — ПИН АН СССР, № 496а; р. Лена, 2 км выше д. Юдя; нижний кембрий, атдабанский горизонт.

Описание. Скелет с поперечником, в пять раз меньшим (0,33 мм) чем длина (1,56 мм).

Каналы, прободаящие стенку скелета, длиной 0,11 мм, направлены резко вверх под углом в 60° . В шлифе видимая ширина каналов равняется $0,03 \times 0,06$ мм. Стенка между каналами толщиной 0,001 мм.



Рис. 1. 1, 4 — *Lenaella reticulata* Korde: 1 — голотип № 496 (шлиф), продольное сечение скелета; 4 — паратип № 497 (шлиф), поперечное сечение скелета; 2, 3 — *Lenaella longae* Korde: 2 — голотип № 496-а (шлиф), продольное сечение скелета; 3 — паратип № 497-а (шлиф), поперечное сечение скелета. 1 — 4 — р. Синяя (левый приток р. Лены); нижний кембрий, верхи атдабанского горизонта; 60×. 5, 6 — *Coelenteratella antiqua* sp. n.; паратип № 577 (шлиф), молодые экземпляры, продольное сечение; р. Амга; средний кембрий, амгинская свита; 7×. 7 — *Coelenteratella antiqua* sp. n.; паратип № 323 (шлиф), продольное, несколько скошенное сечение скелета; р. Амга; средний кембрий, амгинская свита; 5×. 8 — *Coelenteratella antiqua* sp. n.; голотип № 323 (шлиф), продольное сечение скелета; р. Амга; средний кембрий, амгинская свита; 55×



Сходство и различие. *Lenaella longa* отличается от *L. reticulata* значительно более удлиненным скелетом и меньшей его шириной, более узкими каналами, прободающими скелет, и меньшей их площадью.

Геологический возраст и распространение. Лена, 2 км выше д. Юдья; нижний кембрий, атдабанский горизонт.

Coelenteratella g. n.

Тип рода *Coelenteratella antiqua* sp. n.; р. Амга; средний кембрий, тинская свита.

Диагноз. Организм одиночный, бентонный. Скелет одностенный расширяющихся кверху участков, в основании которых в карманоподобных образованиях находятся отверстия, через которые внутренняя полость тела сообщается с наружной средой. Сверху скелет незамкнутый, в нижней части несет подошву, прикрепляющую его к субстрату.

Coelenteratella antiqua n.

Рис. 1, 5—8

Голотип — ПИН АН СССР, шлиф № 323; р. Амга; средний кембрий, тинская свита.

Описание. Скелет из рюмкообразно расширяющихся участков высотой 0,56—0,83 мм. В основании эти участки имеют диаметр 3,0—4,0 мм, верхняя часть расширена до 5—6 мм. Толщина стенки скелета 0,5 мм. Высота подошвы 8,0 мм. Верхний участок скелета свободно открывается сверху. Внутри скелета полость. У молодых форм, не разделенных еще на участки, также наблюдается полость внутри мешковидного скелета с тонкой стенкой.

Высота их 7,0 мм, ширина у основания 2,4—2,6 мм, в дистальной части ширина 3,4 мм. Подошвовидным образованием эти формы прикрепляются к субстрату. С внешней средой полость тела сообщалась оскуломодобным отверстием, помещавшимся на верхней части тела. Отверстие в диаметре 1,1 мм, несколько сдвинуто к одной стороне.

Сходство и различие. *Coelenteratella antiqua* по своим признакам сходна как с губками, так и с кишечнополостными из класса гидроидных. Поэтому помещается под вопросом в тип *Coelenterata*.

Геологический возраст и местонахождение. Амга, 8 км ниже пос. Хомустах; средний кембрий.

Институт палеонтологии
Академии наук СССР

Поступило
16 X 1958

А. Д. МИКЛУХО-МАКЛАЙ

О СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ, СИСТЕМАТИКЕ И ФИЛОГЕНИИ ШТАФФЕЛЛООБРАЗНЫХ ФОРАМИНИФЕР

(Представлено академиком С. И. Мироновым 12 XI 1958)

Первая штаффеллообразная фузулинида (*Fusulina sphaerica* Abich) была описана 100 лет назад, в 1858 г., Г. В. Абигом. Изучали эти фораминиферы в последнее время и отечественные палеонтологи (²⁻⁹), и зарубежные (¹¹⁻¹³). М. Томпсон (¹⁶) и А. Д. Миклухо-Маклай (⁶) предложили выделить штаффеллообразные фузулиниды в отдельное семейство. Однако эти исследователи по-разному подошли к систематике этой группы. М. Томпсон и К. Фостер (¹⁷) установили подсем. *Ozawainellinae*, считая типичным для него род *Ozawainella*. А. Д. Миклухо-Маклай (1949—1953 гг.), опираясь на свои материалы, полагал, что для этой группы фораминифер типичным является род *Staffella*, и выделил подсем. *Staffellinae*. Обосновывая выделение этого подсемейства, А. Д. Миклухо-Маклай (⁴) опирался также на специальную работу К. В. Миклухо-Маклая (⁷), в которой ставилась под большое сомнение правомерность выделения рода *Ozawainella* Thompson. Естественно, что это поставило под удар и возможность выделения подсем. *Ozawainellinae* по формальным соображениям. В настоящее время, однако, можно признать возможным сохранение родового наименования *Ozawainella* (и соответственно *Ozawainellinae* и т. д.) ввиду следующих обстоятельств. В 1958 г. А. Д. Миклухо-Маклаем были обнаружены впервые в пермских отложениях (дарвазский ярус Памира) типичные *Ozawainella*; по имеющимся данным, генотип рода *Ozawainella* (*Fusulinella angulata* Colani) не сохранился, и поэтому нет возможности проверить соответствие родовых признаков этого вида и рода *Ozawainella* (см. доводы К. В. Миклухо-Маклая против сохранения родового наименования *Ozawainella*).

Учитывая соображения М. Томпсона (¹⁵) и А. Д. Миклухо-Маклая, можно считать рациональным разделение всех штаффеллообразных фораминифер на два семейства — *Ozawainellidae* и *Staffellidae*. Подробно вопрос о разделении штаффеллообразных фораминифер рассмотрен в работах (18). Сем. *Ozawainellidae*, как представляется в настоящее время, разделяется на три подсемейства: *Ozawainellinae* Thompson et Foster, 1937; *Pseudostaffellinae* Putrja, 1956; *Reichelinae* M.-MacLay subfam. n. Филогенетические взаимоотношения родов озаванеллид показаны на рис. 1.

Подсем. *Ozawainellinae* Thompson et Foster, 1937

Д и а г н о з. Раковины маленькие, чечевицеобразные, инволютные, реже эволютные, в ранних оборотах — часто плектогиroidные. Стенка одслойная зернистая, трехслойная или со слабо выраженной диафанотекой. Септы прямые во всех стадиях роста. Имеются хоматы и псевдохоматы. Подсемейство входят: *Millerella* Thompson, 1942, *Eostaffella* Rauser, 1956, *Eostaffelloides* M.-MacLay, gen. n., *Novella* Grozdilova et Lebedeva, 1956, *Ozawainella* Thompson, 1936, *Chenella* M.-MacLay gen. n. (тип рода *Orobias kueichihensis* Chen, 1934)*.

* Диагноз рода *Chenella*. Раковины ченелл, как у эоштаффеллоидес, но высота последнего оборота у них резко увеличена, стенка внешних оборотов с диафанотекой.

В о з р а с т. Визе — нижняя пермь.

Род *Eostaffelloides* M.-Maclay gen. n.

Т и п р о д а — *Eostaffelloides orientalis* M.-Maclay sp. n. Приморье, мургабский ярус перми.

Д и а г н о з. Раковины небольшие, дисковидные, инволютные, иногда первые 1—2 оборота повернуты к внутренним под углом. Стенка желто-серая, с темным внутренним слоем, во внешнем обороте иногда неотчетливо пористая. Септы прямые. Псевдохоматы развиты.

Р а с п р о с т р а н е н и е и в о з р а с т. Приморье, Ю. Китай, о. Сунгра; верхняя пермь.

Eostaffelloides orientalis M.-Maclay n.

Голотип № 147/9.

Д и а г н о з. Раковины линзовидные ($L : D = 0,56—0,62$, у голотипа — 0,7). Размеры (голотип) $L = 0,40$ мм, $D = 0,70$ мм. Начальная камера округлая, диаметром 0,03 мм. Диаметры последовательных оборотов: 1-го 0,06 мм, 2-го 0,11 мм, 3-го 0,20 мм, 4-го 0,37 мм, 5-го 0,70 мм. Псевдохоматы треугольных очертаний.

М е с т о н а х о ж д е н и е и в о з р а с т. Приморье, мургабский ярус.

О б о с н о в а н и е . В ы д е л е н и е я р о д а *Eostaffelloides*.

По многим признакам (размеры, форма раковин, навивание спирали, характер псевдохомат) представители описываемого рода сходны с *Eostaffella*, родство этих форм не вызывает сомнения. Однако их представители резко отличаются строением стенок, а также существенно различным стратиграфическим распространением. *Eostaffelloides* сходны с *Chenella*, но последние отличаются от них резким возрастанием высоты последнего оборота и наличием диафанотеки в последних оборотах.

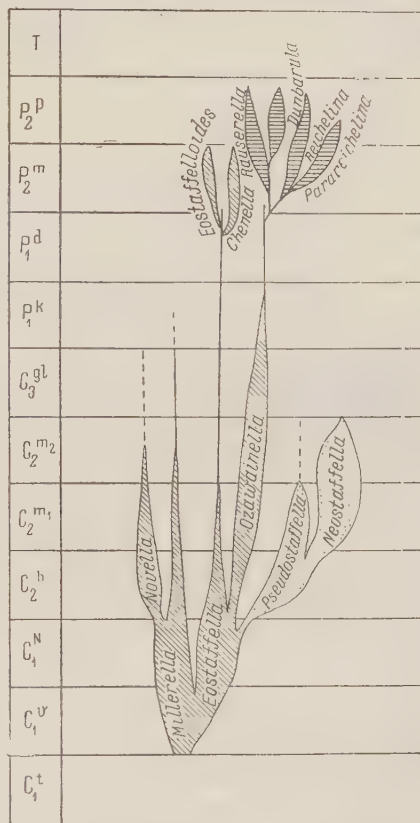


Рис. 1. Схема филогении озаваинеллид, по А. Д. Миклухо-Маклаю

Подсем. *Pseudostaffellinae* Putrja, 1956

Д и а г н о з. Раковины шаровидные, сжатые или несколько выпуклые по оси навивания, полностью инволютные; иногда начальные обороты плектогиroidные. Стенка у ранних форм слабо дифференцированная, у поздних — с неясно выраженной диафанотекой. Хоматы — бугорчатые у древних форм и лентовидные у поздних. К подсемейству относятся: *Pseudostaffella* Thompson, 1942, и *Neostaffella* M.-Maclay gen. n.

В о з р а с т. Средний карбон.

Род *Pseudostaffella* Thompson, 1942.

Т и п р о д а — *Pseudostaffella needhami* Thompson, 1942.

Д и а г н о з. Раковины маленькие, округлые, несимметричные или сжатые по оси навивания, довольно резко меняющей свое направление по мере роста раковины; первые обороты часто плектогиroidные. Стенка зернистая, слабо дифференцированная. Хоматы треугольные и бугорчатые, хорошо развиты.

Распространение и возраст. Европейская часть СССР, Урал, Ср. Азия, Китай, Япония, Сев. Америка. Главным образом башкирский и, реже, нижний московский ярусы.

Род *Neostaffella* M.-Maclay gen. n.

Тип рода — *Pseudostaffella sphaeroidea* Ehrenberg ((⁹), табл. фиг. 3).

Диагноз. Раковины средние, шарообразные, инволютные, симметричные, первые обороты иногда плектогиroidные. Стенка начальных оборотов зернистая, внешних — с диафанотеккой. Хоматы лентовидные, доходящие до пупков.

Распространение и возраст. Европейская часть СССР, Урал, Ср. Азия, Китай, Япония и Сев. Америка. Нижний и верхний московский ярусы.

Обоснование разделения рода *Pseudostaffella* Thompson. Псевдоштаффеллы тесно связаны как с эоштаффеллами, так и с неоштаффеллами. О связи неоштаффелл и псевдоштаффелл свидетельствует наличие некоторого числа переходных форм.



Рис. 2. *Eostaffeloides orientalis* M.-Maclay gen. et sp. n. 50×

В этом основании они до сих пор объединялись в один род. Однако ряд признаков позволяет достаточно четко разделять эти роды. Псевдоштаффеллы от неоштаффелл отличаются всегда меньшими размерами, навиванием спиралей резко меняющихся направлений, треугольной и бугричатой формой хомат и, наконец, иным стратиграфическим распространением. Как уже отмечалось многими исследователями, примитивные формы псевдоштаффелл тесно связаны с эоштаффеллами (группы *E. protvae* Rauser), которых они отличаются главным образом лишь большими размерами и развитием хомат. Эти примитивные псевдоштаффеллы появляются уже в отложениях, относимых к намюру В (Ср. Азия, Донбасс), и даже (по данным Т. П. Коковой) в противинском горизонте (намюр А) Московских впадин. Однако наиболее характерные представители псевдоштаффелл (*Ps. antiqua* Dutk.) в массовом количестве появляются лишь в башкирском веке. Больше того, можно сказать, что башкирскому ярусу соответствует родовая зона *Pseudostaffella*, а родовая зона *Neostaffella* в основном соответствует нижнему московскому ярусу. В заключение следует сказать, что принцип разделения двух сравниваемых здесь родов вполне соответствует принципам разделения других родов сем. *Staffellinidae*.

Подсем. *Reichelinae* M.-Maclay subfam. n.

Диагноз. Раковины маленькие, биморфные, в ранней стадии чаще вицеобразные, инволютные, в поздней — неправильной формы, развернутые. У всех родов септы прямые на ранних этапах онтогенеза, у некоторых складчатые на поздних. Хоматы развиты в различной степени: у одних лентовидные, у других — редуцированные треугольные. К подсемейству относятся: *Reichelina* Erk, 1941, *Parareichelina* K. M.-Maclay, 1958, *Dunbarulla* Ciry, 1948, *Rausarella* Dunbar, 1944.

Возраст. Верхняя пермь.

Обоснование выделения подсемейства. Для представителей данного подсемейства характерно наличие ранней озаваинелловой стадии, свидетельствующей о родстве этих форм с озаваинеллами. Однако поздние этапы онтогенеза характеризуются развитием развернутых раковин. Вследствие дивергенции одни из них (*Dunbarulla* и *Rausarella*) приобрели веретенообразную форму, сходную с формой представителей семейства *Fusulinidae* (например, *Palaeofusulina* и *Schubertella*). Другие разовали специфические выпрямленные наутилоидные и веерообразные раковины. В противоположность видам двух других подсемейств представ

ли подсем. *Reicheliniinae* subfam. п. распространены лишь в Кавказской биогеографической области.

Характерные признаки представителей подсемейств *Ozawainellidae* свены в табл. 1.

Таблица 1

Подсемейство	Форма раковин	Навивание спирали	Септы	Хоматы	Геологический возраст
<i>zawainellinae</i> Thompson et Foster, 1957	Линзовидная	Инволютное, реже эволютное	Прямые	Треугольные, реже лентовидные	$C_{1v}-P_2^1$
<i>pseudostaiffellinae</i> Putrja, 1956	Почти шарообразная	Инволютное	Прямые	Треугольные, неправильные, лентовидные	C_2
<i>Reicheliniinae</i> M.-MacLaysubfam. п.	Неправильная	Вначале инволютное, позднее развернутое	Вначале прямые, позднее у некоторых складчатые	Как правило, лентовидные, реже треугольные	P_2

Намеченная выше группировка штаффеллообразных фузулинид ясно свидетельствует о большом стратиграфическом значении этих фораминифер. Среди них не только комплексы видов, но и отдельные роды позволяют достаточно четко устанавливать ярусы карбона. Рассмотренные же здесь подсемейства дают возможность различать отделы каменноугольной и пермской систем. Изучение распространения псевдоштаффеллин позволяет отделять нижний карбон от среднего и средний от верхнего, озаваинеллины — нижний и средний карбон, райхелинины же — нижнюю и верхнюю пермь.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступило
12 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А б и с х, Mem. Acad. Imp. Sc. St.-Petersb; ser. 6, 7 (1858). ² Л. П. Грозиллова, Н. С. Лебедева, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 50 (1950). ³ Г. А. Дутевич, Тр. НГРИ, сер. А, в. 55 (1934). ⁴ А. Д. Миклухо-Маклай, Уч. зап. Ленингр. гос. унив., в. 3, № 159 (1953). ⁵ А. Д. Миклухо-Маклай, Уч. зап. Ленингр. гос. унив., в. 9, № 225 (1957). ⁶ А. Д. Миклухо-Маклай, Д. М. Раузер, Черноусова, С. Е. Розовская, Вопр. микропалеонтол., № 2 (1958). ⁷ К. В. Миклухо-Маклай, ДАН, 82, № 6 (1952). ⁸ Ф. С. Путря, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 98, сб. VIII (1956). ⁹ Д. М. Раузер-Черноусова и др., Справочник-определитель, 1951. ¹⁰ S. C h e m, Paleontol. sinica, ser. B, 4, Fasc. 2 (1934). ¹¹ R. C i r y, Bull. Sci. de Bourgogne, 11 (1948). ¹² S. E r k, Eclogae geol. Helv., 34, № 2 (1941). ¹³ G. L e e, Acad. Sinica, Mem. Nat. Res. Inst. Geol., № 14 (1934). ¹⁴ Y. O z a w a, Tokyo Imp. Univ. J. Coll. Sci., 45, Art. 4 (1925). ¹⁵ M. T h o m p s o n, Ann. J. Sci., 240, № 6, 403 (1942). ¹⁶ M. T h o m p s o n, Univ. of Kansas Pal. Contr. Protozoa, Art. 5, 1954. ¹⁷ M. T h o m p s o n, C. F o s t e r, J. Paleontol., 11, № 2 (1937).

В. Н. БЕЛЯЕВА и Г. Л. ПОКРОВСКАЯ

ИЗМЕНЕНИЕ РАДИОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИКРЫ ВЬЮНА В ХОДЕ ПЕРВЫХ ЭМБРИОНАЛЬНЫХ МИТОЗОВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 26 XI 1958)

Многими авторами показано, что радиочувствительность в ходе митоза закономерно меняется. Однако эти данные получены преимущественно на растительном материале. Для животных данных сравнительно мало: сюда относятся работы с морским ежом (^{1, 2}), лошадиной аскаридой (^{3, 4}), несколькими видами насекомых — *Chortippus* (⁵), *Chorthophaga* (^{6, 7}), вьюном (⁸), лягушкой (¹⁰⁻¹³), цыпленком (¹⁴) и мышью (¹⁵). Полученные данные довольно противоречивы (см. сводку Спэрроу (¹⁶)). Большинство авторов рассматривают интерфазу как наименее чувствительную фазу митоза. Что же касается фазы максимальной чувствительности, то почти каждая фаза клеточного деления рассматривалась как таковая тем или иным исследователем на том или ином объекте. В ряде случаев наблюдались два максимума чувствительности — резкий на телофазе и более слабый на профазе (^{2, 7, 10, 13}).

В упомянутых работах изменения радиочувствительности в ходе митоза устанавливались на одних объектах по жизнеспособности зародышей, других — по повреждениям клеточного ядра (поломки хромосом, задержка митозов), учет же по обоим показателям на одном объекте до сих пор не проводился. Кроме того, точное цитологическое определение фаз митоза в момент облучения производилось только в немногих случаях. В связи с этим мы поставили задачей более точно установить радиочувствительность клеток в разных фазах митотического цикла и выяснить, насколько изменения жизнеспособности зародышей связаны со степенью поражения ядерных структур. Икра вьюна *Misgurnus fossilis* L. очень удобна для такого рода исследований: как в смысле установления радиочувствительности эмбрионов, так и по исключительной четкости цитологических картин при изучении эмбриональных митозов (^{8, 17}).

Было поставлено два опыта облучения икры вьюна. В I опыте развивающаяся икра исследовалась в течение полного цикла одного митоза начиная от закладки первой борозды дробления до перехода всех икринок на стадию четырех бластомеров; через каждые 6 мин. проводилось облучение одновременно двух партий икры — дозами 500 и 50 г. Во II опыте развивающаяся икра облучалась в течение двух митотических циклов — второго и третьего; опыт длился свыше 2 час., облучение проводилось через каждые 7 мин. дозой 500 г. В обоих опытах температура была 18—19°. Условия рентгенизации: напряжение 180 кв; сила тока 15 ма, без фильтра; мощность дозы в I опыте 250 г/мин., во II опыте 100 г/мин.

Материал для определения фазы митоза в момент облучения брался с необлученной (контрольной) партии икры в те же сроки, в которые опытные партии ставились под облучение. Икра фиксировалась по Сан-Феличе и обрабатывалась с последующей заливкой в парафин; срезы окрашивались по Фельгену. Материал для учета хромосомных нарушений, вызванных облучением икры, фиксировался по Карнуа на стадии гастрюлы, когда после облучения прошло примерно 12—15 эмбриональных митозов. Применялась

краска ацетокармином срезованных шапочек дробящейся икры с последующим изготовлением временных препаратов. При просмотре хромосомных нарушений использовалось увеличение об. 20 \times , ок. 15 \times (Цейсс).

Радиочувствительность икры в различных фазах митоза характеризовалась следующими показателями:

1) процентом нарушенных митозов на стадии гастрюлы, т. е. процентом анафаз и телофаз, где наблюдались «мосты» или «фрагменты»;

2) процентом гибели икры в момент облучения до выключения;

3) процентом уродов от общего числа выклюнувшихся эмбрионов.

Результаты, полученные в опытах и представленные на кривых (рис. 1 и 2), ясно показывают резкие изменения радиочувствительности развивающейся икры выюна, закономерно связанные с облучением определенных фаз митотического цикла. Эти изменения четко выявляются, какой бы из трех показателей радиочувствительности мы ни брали.

Рассмотрение рис. 1 показывает, что все кривые опыта по облучению икры на стадии 2 — 4 бластомеров до дозы 500 г повторяют друг друга. Кривая нарушенных анафаз и телофаз и кривая процента уродов среди выклюнувшихся начинают подниматься с 126 мин. Все три кривые дают максимальный подъем на 150 мин. Как показывает проверенное нами определение фаз митотического цикла в момент облучения (рис. 1), начало подъема радиочувствительности связано с переходом покоящегося ядра на стадию профазы, а наиболее резкий подъем приурочен к стадии анафазы — телофазы. Как раз

в этот момент наивысшей радиочувствительности закладывается вторая боковая дробления и наблюдается примерно равное число икринок на стадии 2 бластомеров и на стадии 4 бластомеров. С наступлением интерфазы и переходом всех икринок на стадию 4 бластомеров радиочувствительность резко падает. Различие между наиболее и наименее чувствительными фазами митоза весьма значительно. Облучение в анафазе — телофазе вызывает в 20 раз большую гибель икринок, в 10 раз больше уродов и в 4—5 раз больше нарушенных анафаз и телофаз, чем облучение в интерфазе.

В описанном опыте при облучении развивающейся икры на стадии анафазы — телофазы гибель эмбрионов доходила до 80—90%, и все выклю-

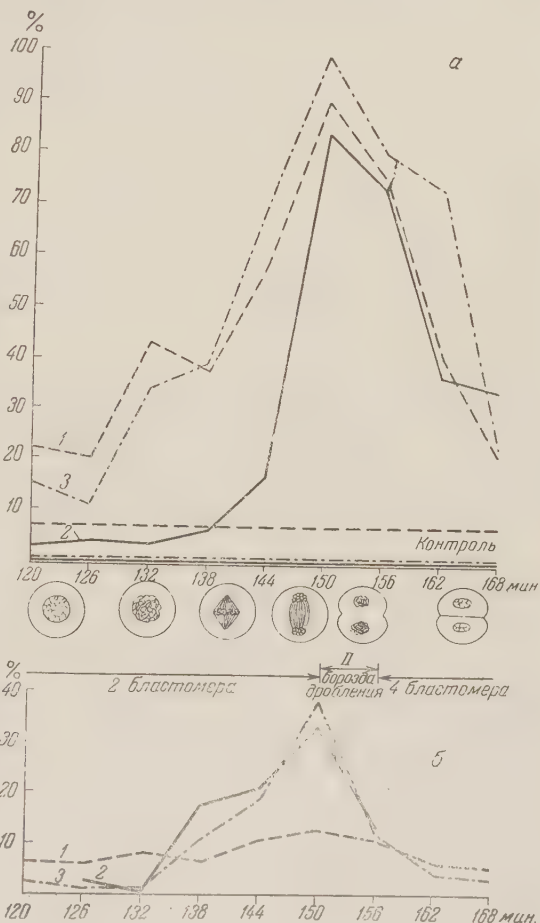


Рис. 1. Изменение радиочувствительности икры выюна на стадии 2—4 бластомеров в зависимости от фазы митоза. а — 500 г. б — 50 г. По оси абсцисс отложен возраст зародыша в момент облучения; по оси ординат: 1 — процент нарушенных анафаз и телофаз; 2 — процент гибели икры; 3 — процент уродов среди выклюнувшихся эмбрионов

нувшиеся были тяжелыми уродами с резкой деформацией тела, пузырчатой формой желтка, недоразвитием кровеносной системы, водянкой перикарда, измененной пигментацией и т. д. Число нарушенных митозов в среднем составляет здесь 90%. На многих анафазах и телофазах наблюдалось по два три и более «мостов». Сильно измененными были и интерфазные ядра; они приобретали неправильную форму, образуя хвосты, ответвления, перетяжки и т. д. Многие клетки были двуядерными, многоядерными или безъядерными. Облучение в наиболее радиочувствительной фазе митоза приводило к замедлению темпов развития — выклев эмбрионов запаздывал по меньшей мере на сутки по сравнению с необлученным контролем.

Примерно такой же тип кривых наблюдался в этом же опыте при облучении дозой 50 г (рис. 1). Наивысший подъем кривых и здесь падает на ана-

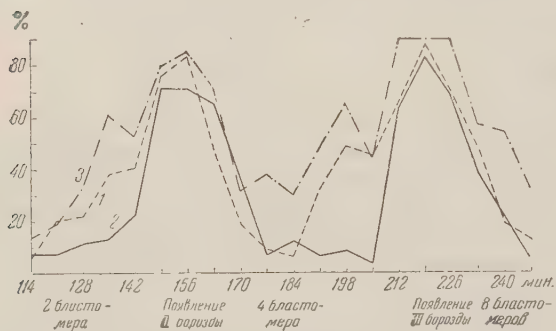


Рис. 2. Изменение радиочувствительности (500 г) икры выюна на стадиях 2–8 бластомеров. Обозначения те же, что на рис. 1

фазу — телофазу. В партии облученной в этот момент, гибель икры достигала 30%, число уродов среди выклюнувшихся эмбрионов составляло свыше 30%, а количество нарушенных митозов поднималось примерно до 13% (на 6% выше контроля). Как видно из рис. 1, кривая хромосомных перестроек не дает такого резкого пика, как другие. Однако различие в проценту хромосомных нарушений, вызванных облучением про-, мета-, ана- и телофаз

(суммарно), с одной стороны, и облучением интерфазы — с другой, оказывается вполне реальным ($M_1 - M_2 = 4,97\% \pm 0,65\%$).

Для проверки полученных нами результатов опыт был повторен, при этом изменения радиочувствительности были прослежены в ходе двух эмбриональных митозов — второго и третьего. Данные этого опыта представлены на рис. 2. Как и в первом опыте, здесь снова проявляются те же закономерные изменения радиочувствительности. Кривые повторяют друг друга, достигая наивысшего подъема в тот момент, когда облучение приходится на стадию анафазы — телофазы и когда начинают появляться борозды деления: вторая борозда при первом максимальном пике всех кривых третья — на втором максимальном пике, при переходе икринок на стадию 8 бластомеров. Снова, как и в первом опыте, в обоих митозах наблюдается еще по одному более слабому подъему радиочувствительности, который приходится на время, когда облучение падает на стадию профазы.

Заслуживает внимания тот факт, что и здесь этот более слабый подъем радиочувствительности захватывает только две кривые — кривую процента нарушенных анафаз и телофаз и кривую процента уродов среди выклюнувшихся эмбрионов. На кривой гибели эмбрионов никакого подъема в этот момент не наблюдается ни в одном из трех обследованных нами циклов митоза. Эти различия в показателях радиочувствительности требуют дальнейшей проверки и постановки специальных опытов.

Вопрос о природе различной радиочувствительности ядра в митотическом цикле до сих пор остается неразрешенным. Были выдвинуты различные соображения о возможных факторах, определяющих изменения радиочувствительности в ходе митоза. Эти изменения могут быть связаны с морфологической и структурной дифференциацией ядра (спирализация и деспирализация хромосом, их различная длина, политения и т. д.), с цитохимическими и цитофизиологическими циклами (циклы нуклеиновых кислот и т. д.) с различными физическими силами, определяющими расхождение хромосом к полюсам в процессе деления, и с рядом других факторов. Спэрроу (1951)

приводит сводку данных по этому вопросу, но ни его, ни более поздние работы (включая нашу) не дают возможности прийти к сколько-нибудь определенным заключениям. В работе Спэрроу отмечается лишь, что наиболее плотное, конденсированное состояние хромосом (поздняя профаза, метафаза, анафаза) является, по-видимому, наиболее радиочувствительным, тогда как диффузные стадии (телофаза, интерфаза и ранняя профаза) значительно менее чувствительны к облучению.

Можно коротко резюмировать полученные нами результаты следующим образом. В ходе первых эмбриональных митозов радиочувствительность икры быка, определяемая процентом хромосомных перестроек, процентом гибели икры и процентом уродов при выклеве, закономерно меняется в зависимости от фазы митотического цикла. Наивысшая радиочувствительность наблюдается при облучении на стадии анафазы—телофазы, когда на развивающейся икре появляются борозды дробления; другой, менее значительный, подъем радиочувствительности, проявляющийся в повышении числа хромосомных перестроек и в увеличении процента уродов, отмечен при облучении икры на стадии профазы. Интерфазные ядра наименее чувствительны к облучению. Существенно, что даже такая малая доза, как 50 г, оказывается достаточной, чтобы в момент наивысшей чувствительности вызвать до 30% гибели икры и обусловить значительное число появляющихся при выклеве уродов.

Полученные данные представляют превосходную иллюстрацию зависимости жизнеспособности зародышей и их морфологических поражений (уроды) от степени нарушения ядерных структур под воздействием ионизирующей радиации. Они еще раз подтверждают правильность современных цитогенетических представлений, отводящих ядру ведущую роль в определении характера и степени лучевого поражения организма.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
14 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Packard, J. Exp. Zool., 21, № 2 (1916). ² H. u. M. Langendorf, Strahlentherapie, 40B, № 1 (1931); 42B, № 4 (1931). ³ J. C. Mottram, Arch. Middlesex Hosp., 30, 98 (1919). ⁴ H. Holthusen, Pfluger's Arch. ges. Physiol., 187, № 1 (1921). ⁵ M. Creighton, J. Exp. Zool., 87, № 3 (1941). ⁶ J. C. Carlson, J. Morphol., 71, № 3 (1942). ⁷ W. S. Amand, Rad. Res., 5, № 1 (1956). ⁸ А. А. Нейфах, Природа, № 6 (1957). ⁹ А. А. Нейфах, Н. Н. Ротт, ДАН, 119, № 2 (1958). ¹⁰ C. Regaud, Bull. Ass. franc. etude cancer., 12, 482 (1923). ¹¹ P. Vinemberger, C. R. Soc. biol., 98, № 7 (1928). ¹² Я. Л. Шехтман, Сборн. Сов. рентгенология, 1934. ¹³ W. Luther, Strahlentherapie, 62B, № 3 (1938). ¹⁴ T. S. P. Strangeways, F. L. Hopwood, Proc. Roy. Soc., Ser. 100, B, 703, 283 (1926). ¹⁵ A. Marshak, Radiology, 39, 621 (1942). ¹⁶ A. N. Sparrow, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, Art. 8 (1951). ¹⁷ В. Н. Беляева, Г. Л. Покровская, ДАН, 119, № 2 (1958).

Н. В. ГОЛОВИНА

ДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИЗОЛИРОВАННЫЙ МОЗГ БЕЛОЙ МЫШИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 11 XII 1958)

Ранее нами ⁽¹⁾ было установлено, что мышца лягушки под влиянием давления приходит в состояние стойкого возбуждения, что обнаруживается по наличию контрактуры и по повышению сорбционных свойств ее к витальным красителям. Выяснилось также, что давления, немного более низкие, чем вызывающие контрактуру, приводят мышцу в особое состояние характеризующееся понижением сорбционных свойств ее по сравнению с контрольной мышцей и, по-видимому, связанное с повышением возбудимости и стойкости мышцы к различным повреждающим воздействиям.

В данной работе сделана попытка проследить действие высокого гидростатического давления на нервную ткань изолированного мозга при помощи метода витальной окраски.

Изменение сорбционных свойств мозга при различных воздействиях исследовалось неоднократно. В большинстве работ мозг, подвергаясь воздействию, находился в организме и окрашивался либо во время воздействия при вскрытой черепной коробке ^(2, 3), либо после изоляции из организма, причем в этом случае регистрировались остаточные изменения ⁽⁴⁻¹¹⁾. В той или иной постановке опытов удалось наблюдать увеличение сорбирования мозга витальных красителей при различных состояниях организма — асфиксии ⁽⁴⁾, голодании ^(2, 3), старении ⁽⁵⁾, а также при действии раздражителей — сильного прерывистого звука ⁽⁶⁾, звука от взрыва ⁽⁷⁾, условнорефлекторного раздражения ⁽⁸⁾, болевого раздражения периферического нерва ^(9, 10), раздражения рецепторов желудка ^(2, 3, 11). Кроме отчетливого повышения окрашиваемости мозга животного, подвергавшегося воздействию, ряд авторов наблюдал и снижение сорбционного уровня по сравнению с мозгом контрольных животных. Такую стадию пониженной окрашиваемости описывает Е. В. Гублер ⁽⁴⁾ при неглубокой асфиксии и при выходе из состояния глубокой асфиксии и С. Н. Романов ⁽⁹⁻¹¹⁾ в различные сроки после раздражения периферических нервов и рецепторов желудка.

Работы с воздействием на изолированный мозг менее многочисленны. Сюда относятся данные из уже цитированной работы Е. В. Гублера ⁽⁴⁾ с кислородным голоданием и работы В. П. Трошиной ^(12, 13) с переживанием тканей на холоду. Помещая мозг лягушки в солевой рингеровский раствор, лишенный кислорода, Гублер ⁽⁴⁾ наблюдал вначале понижение, а затем повышение окрашиваемости мозга. В опытах Трошиной ^(12, 13) изолированный мозг, хранившийся при температуре, близкой к нулю, в течение 1-2 суток, начиная с 3 суток, обнаруживал повышение сорбционного уровня.

На основании всех этих опытов можно было ожидать, что методом витальной окраски можно будет зарегистрировать изменения в нервных клетках мозга, вызванные действием высокого гидростатического давления.

Объектом исследования служил мозг (точнее, полушария большого мозга вместе со средним мозгом) белой мыши. Животные подбирались приблизительно одного возраста, самцы весом 18—20 г.

Опыт ставился следующим образом: после декапитации мозг отпрепаровывался, причем снимались оболочки и обрезались все головные нервы. В области продолговатого мозга или мозжечка привязывалась нитка, при помощи которой мозг подвешивался во время окрашивания. Окраска и воздействие давлением производились сразу после препаровки, с целью сократить срок «переживания» мозга в изолированном состоянии. Опыты ставились при комнатной температуре. Из красителей применялись основной краситель нейтральный красный (очищенный солянокислый препарат) и кислотный краситель феноловый красный, приготовленные, как обычно, на рингеровском растворе (без соды в случае нейтрального красного). Нейтральный красный употреблялся в концентрации 0,1%, феноловый красный — в насыщенном растворе. Отпрепарованный мозг споласкивался в рингеровском растворе, затем помещался в пробирку и заливался раствором красителя. Пробирка, доверху заполненная без пузырьков воздуха, плотно закрывалась резиновой пробкой и помещалась в камеру высокого давления (1). Окраска продолжалась всегда 10 мин., время воздействия давлением было на

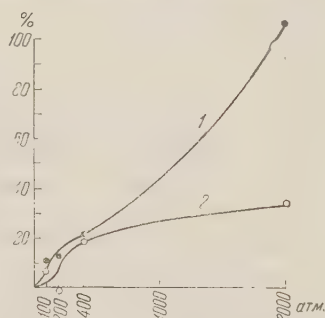


Рис. 1. Разница в окраске мозга мыши, окрашиваемого при повышенном и при нормальном давлении. 1 — феноловый красный; 2 — нейтральный красный

1 — 1 1/2 мин. меньше (это время уходило на создание давления и извлечение мозга из камеры). После окрашивания мозг споласкивался в рингеровском растворе, обрезался по границе с мозжечком и обонятельными долями, взвешивался на торзионных весах и погружался в 2,5 мл 70% спирта, подкисленного серной кислотой, для извлечения красителя. Через сутки полученные вытяжки колориметрировались ступенчатым фотометром Пульфриха против вытяжки из неокрашенного мозга. Количество красителя, выраженное в относительных единицах, пропорциональных концентрации красителя в вытяжке, — коэффициент экстинкции K — относилось на грамм сырого веса мозга.

Контролем служил мозг другого животного той же партии. Для контроля подбирались животные приблизительно одинаковой величины. Разница в весе опытного и контрольного мозга составляла обычно 1—3%, в отдельных случаях 10%, опыты с разницей в весе больше 10% в дальнейшем не учитывались. Кроме того, как уже указывалось, вводилась поправка на вес. С контрольным препаратом производились точно такие же операции, как и с опытным, за исключением приложения давления. Контроль непосредственно следовал за опытом или предшествовал ему. Разница в окраске опытного и контрольного мозга выражалась в процентах, причем контроль принимался за 100%.

Полученные данные представлены на рис. 1. При окраске нейтральным красным при 100 и 200 атм. не обнаружено заметной разницы в окраске: наблюдаются незначительные отклонения в ту и другую сторону. При давлении в 400 атм. все опыты дали превышение окраски опытного мозга над контрольным, в среднем разница составила $18,7\%$ при ошибке $\pm 6,2\%$. При увеличении давления разница в окраске усилилась и составила при 2000 атм. $+33,3\%$ при ошибке $\pm 10,9\%$.

Окраска кислотным красителем — феноловым красным, как это видно из рис. 1, обнаружила изменения в сорбции, в общих чертах сходные с изменениями при окраске основным красителем. Отчетливое усиление сорбционных свойств и здесь наблюдалось лишь начиная с 400 атм., где все 5 опытов дали отклонение в одну сторону, причем разница в окраске в пользу опыта в среднем составила $22,2\%$ при ошибке $\pm 10,0\%$. При давлении в 2000 атм. разница в окраске возросла и составила $107,7 \pm 18,1\%$.

Серьезным возражением к последующим выводам из этих данных может

служить исходное состояние нервной ткани мозга, поскольку до последнего времени в физиологии господствовало мнение о чрезвычайной чувствительности нервных клеток мозга к нарушению кровообращения, в частности к недостатку кислорода. Однако работы хирургов в последние годы показали, что мозг теплокровного может переживать остановку кровообращения продолжительностью до 1 часа (опыты на собаках), правда, при условии снижения температуры тела животного до комнатной температуры. На основании этих опытов можно допустить возможность «переживания» мозга в течение некоторого времени и в условиях изоляции из организма. Принимая во внимание, что наши опыты ставились при комнатной температуре и продолжались с момента остановки кровообращения всего 15 мин., можно думать, что мы имели дело с «переживающим» мозгом.

Тот факт, что усиление окрашиваемости мозга при действии давления наблюдалось нами и по отношению к основному гранулярному красителю (нейтральному красному), и к диффузному кислотному красителю (феноловому красному), исключает толкование полученных результатов как следствие изменения рН или усиление гранулообразования. По-видимому, речь идет об истинном повышении сорбционных свойств нервных клеток мозга к некоторым витальным красителям и, вероятно, к ряду других веществ.

По данным Д. Н. Насонова с сотр., повышение сорбции витального красителя связано с состоянием возбуждения протоплазмы (¹⁴, ¹⁵). На основании полученных нами данных можно сделать вывод, что высокое гидростатическое давление также может вызвать состояние возбуждения в клетках коры мозга. В этом отношении клетки мозга, по-видимому, не отличаются от других тканей.

Результаты опытов не позволяют точно установить минимальное давление, способное вызвать изменения в клетках мозга, — можно с уверенностью говорить лишь о действии давления начиная с 400 атм. Это как раз та величина давления, которая вызывает стойкую контрактуру и отчетливое повышение сорбционных свойств мышцы лягушки.

Что касается стадии пониженной окраски, наблюдающейся на мышце лягушки при более низких давлениях, то здесь ее обнаружить не удалось. Возможно, что это связано с плохим состоянием «переживающего» мозга теплокровного животного. На основании уже цитированных данных Гублера (7) о двухфазном изменении окрашиваемости мозга лягушки можно ожидать, что мозг холоднокровного животного обнаружит обе фазы окрашиваемости при действии давления. Это будет проверено экспериментально.

Институт цитологии
Академии наук СССР

Поступило
7 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Головина, ДАН, 105, № 6, 1378 (1955). ² С. В. Левин, Бюлл. эксп. биол. и мед., 33, № 4, 36 (1952). ³ С. В. Левин, Тр. 9-й научн. конф. курсантов и слушателей III факультета Военно-морской медич. академии, 1953, стр. 160. ⁴ Е. В. Гублер, О прижизненном отложении нейтральрот в ткани мозга и мышцы при кислородном голодании. Реферат диссертации, Л., 1949. ⁵ И. В. Кириллова, Научная сессия Института цитологии АН СССР. Тез. докл., М.—Л., 1958, стр. 11. ⁶ А. В. Жирмунский, ДАН, 112, № 3, 553 (1957). ⁷ С. Н. Романов, Физiol. журн., 40, № 1, 86 (1957). ⁸ С. Н. Романов, ДАН, 90, № 1, 117 (1953). ⁹ С. Н. Романов, ДАН, 89, № 4, 753 (1953). ¹⁰ С. Н. Романов, ДАН, 115, № 3, 841 (1957). ¹¹ С. Н. Романов, ДАН, 115, № 6, 1224 (1957). ¹² В. П. Трошина, Функциональное состояние изолированных тканей, переживающих при температуре близкой к нулю. Автореферат диссертации, ЛГУ, 1957. ¹³ В. П. Трошина, Вестн. Лен. ун-в., № 3, в. 1, 111 (1957). ¹⁴ Д. Н. Насонов, К. С. Равдоник, Физiol. журн., 33, № 5, 569 (1947). ¹⁵ Д. Н. Насонов, ДАН, 64, 595 (1949).

Г. И. РОСКИН и М. Е. СТРУВЕ

ЦИТОХИМИЯ ТИОЛОВЫХ ГРУПП ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И МОТОРНЫХ НЕЙРОНОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 1 XI 1958)

Объектами исследования служили моторные клетки передних рогов спинного мозга и чувствительные клетки спинальных ганглиев кролика и крысы. Для цитохимического определения тиоловых групп был применен метод Шевремона и Фредерика ⁽¹⁾. Топографическое распределение SH- и S—S-групп в чувствительных и моторных нейронах дано на рис. 1. Относительная интенсивность реакции (от + до +++) различных компонентов цитоплазмы этих клеток приводится в табл. 1, где в столбце А даны

Таблица 1

Интенсивность реакции Шевремона и Фредерика

	Моторные клетки			Чувствительные клетки		
	А	Б	В	А	Б	В
Цитоплазма	+	++	+++ или ++	++++; +++ или ++	+	+ или ++
Тигроид	+++ или ++	+++	++++	0	0	0
Кариоплазма	++	++ или +	+++	от 0 до ++	+	от 0 до ++ кролик; ++ крыса
Зерна хроматина	++	+	0	++	+	+
Ядрышко	++	+	0	++++ или +++	+	0
Нейрит	0	0	0			
Дендриты	+	++	+++ или ++			

результаты непосредственного определения SH-групп после фиксации формалином; в столбце Б — после предварительной обработки 10% трихлоруксусной кислотой для выявления так называемых маскированных SH-групп, связанных с протеинами; в столбце В — после предварительной обработки, перед фиксацией формалином, 10% раствором KCN (5—10 мин.) или 10% раствором Na₂SO₃ (30 мин.) для перевода S — S-групп в SH-группы.

Для того чтобы в достаточной мере оценить цитофизиологическое значение приведенных наблюдений, необходимо рассмотреть границы точности использованного цитохимического метода и его возможные ошибки.

Первым вопросом является вопрос о влиянии фиксации на результат последующего цитохимического определения тиоловых групп. Под влиянием фиксатора могут происходить заметные изменения реактивной способности SH-групп. Известно, что нативный альбумин не дает реакции с таким специфическим реактивом, как нитропруссид, а после денатурации дает положительную реакцию. Однако некоторые тканевые протеины (например белки хрусталика, миозин) дают реакцию на тиоловые группы и в нативном состоянии. В области гистохимических исследований имеется немало примеров, когда нативные протеины начинали давать положительную реакцию на SH-группы только после фиксации (2). Денатурация, вызываемая физическими факторами, влечет за собой подобный же эффект (2). Адамсон (3) приводит подробный обзор биохимически установленных различий в реактивности SH-групп у нативных и денатурированных белков. В качестве фиксирующей жидкости нами применялся формалин (1, 4, 5). Его же с некоторыми оговорками, предлагают и Гомори (6), Лизон (2) и Адамс (7). Применяя формалин, следует иметь в виду, что под влиянием формалина S — S-группы протеинов могут превращаться в SH- и SOH-группы (1). Лизон (2) указывает, что длительность фиксации формалином сказывается на эффекте последующих реакций на SH-группы. Вопрос о характере соединений при этом соединений все еще не вполне ясен, и Френч и Эдзол (9) считают, что нужны дальнейшие исследования механизма реакции между формалином и SH-группами. Вопрос о том, фиксирует ли формалин восстановленный глутатион и цистеин (вещества, растворимые в воде и водных растворах), решается Лизоном (2) отрицательно, а в работах Гомори (6) и Адамса (7) и многих других обходится молчанием. Мы же на основании проведенных наблюдений склоняемся к предположению, что во время фиксации коагулирующие белки обволакивают глутатион и цистеин и позволяют им выйти из протоплазмы. В этом убеждают нас опыты с предварительной обработкой перед фиксацией трихлоруксусной кислотой, которая не только демаскирует связанные с белком SH-группы, но и извлекает свободные сульфгидрильные соединения: в этих условиях в чувствительных клетках происходит резкое снижение реакции по сравнению с тем, что имеет место при непосредственной фиксации формалином. Это явление может найти объяснение в том, что при такой обработке извлекаются глутатион и цистеин, — явление, не имеющее места в тождественно обработанных моторных нервных клетках. В методе Шевремона и Фредерика SH-группы определяются с помощью реактива следующего состава: 0,1% раствор железосинеродистого калия — 1 часть, 1% раствора хлорного железа — 3 части (условно FFC). Этот метод имеет свою историю. Еще Унна (10) в книге, посвященной анализу окислительных и восстановительных свойств клетки, приводит в качестве одного из основных реактивов для определения восстановительных мест в протоплазме ту же самую смесь. Исходя из биохимических исследований Мазона (11), этот метод, в модифицированном и более разработанном виде, предложили Шевремон и Фредерик (1) для определения SH-групп. Дальнейшие модификации метода принадлежат Лилли и Буртнеру (12), Гомори (6) и, наконец, Адамсу (7).

Наиболее подробный анализ FFC-реакции принадлежит Адамсу (7), который исследовал два основных вопроса механизма FFC-реакции: 1) ее специфичность в отношении SH-групп, 2) вопрос о природе зеленой окраски препарата, иногда образующейся вместо прусской синьки (образование прусской зелени). Выводы Адамса (7) основаны на опытах — как в пробы, так и на срезах тканей. Адамс пришел к заключению, что 1) при FFC-реакции в тканях образуются два различных пигмента — синий и зеленый, имеющие различные химические свойства; 2) сильно редуцирующие вещества вызывают быстрое образование прусской синьки в то время как прусская зелень появляется при слабо редуцирующих веществах или в результате абсорбции следов этого пигмента из раствора FFC; кроме того, коричневые или желтые тканевые пигменты кажутся з

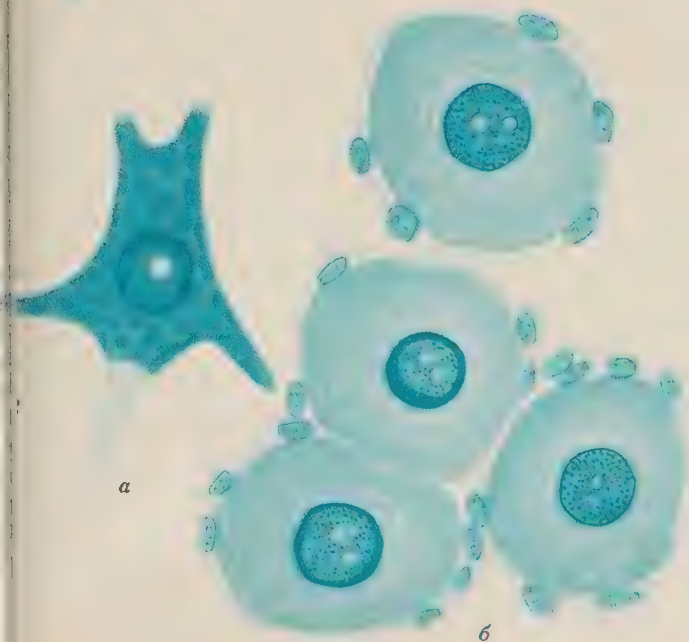
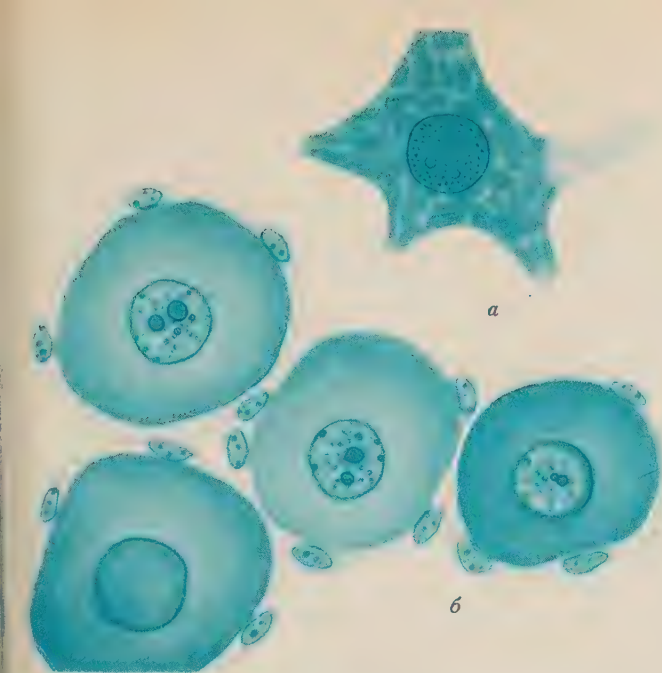
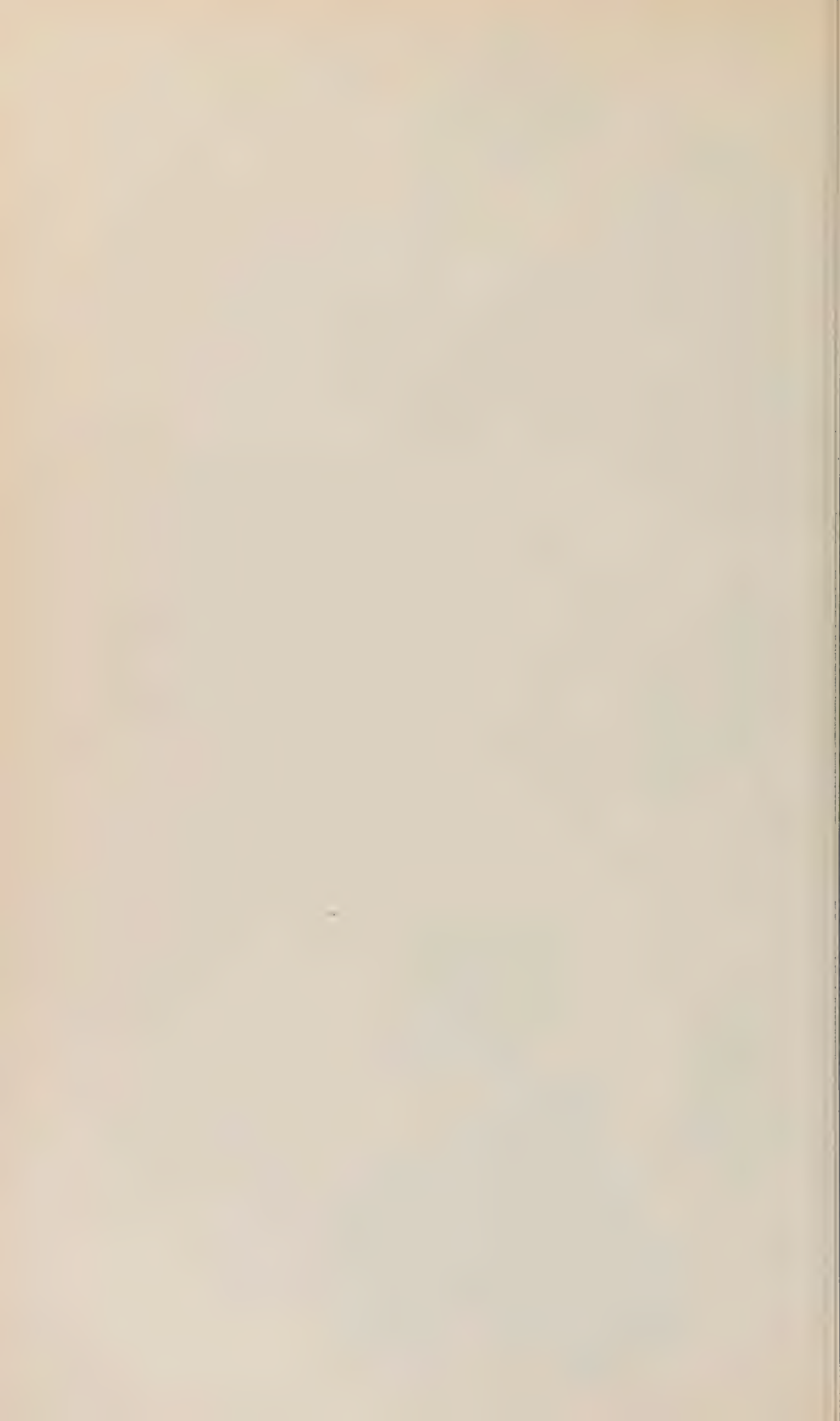


Рис. 1. Гистохимическая реакция на тиоловые группы в моторных (а) и чувствительных (б) клетках. А — SH-группы после фиксации формалином; В — то же после предварительной обработки 10% трихлоруксусной кислотой; В — SH- и S—S-группы после предварительной обработки 10% раствором KCN или 10% раствором Na_2SO_3



ными в присутствии прусской синьки; 3) SH-группы, фенолы, индолы, пролы, ароматические амины, мочева кислота и аскорбиновая кислота способны восстанавливать FFC с образованием прусской синьки; ряд жиров, алифатических аминов, альдегиды и многие неорганические вещества могут явиться причиной образования прусской зелени.

Гистохимическая интерпретация синего окрашивания (⁷): образование прусской синьки указывает на присутствие сильно редуцирующих групп, например сульфгидрильных — в эпидермисе, дифенолов — в меланине, ароматических, фенольных — в тироксине, и, наконец, «липофусцина» — в нервных клетках. Таковы трудности учета результатов реакции с FFC. Однако, как показали многочисленные опыты Адамса (⁷), при соблюдении определенных технических приемов реакция с FFC может быть в высокой степени специфичной: 1) препарат не должен находиться в растворе FFC более 5 мин.; 2) реакция с FFC должна сопровождаться контрольными опытами с блокадой сульфгидрильных групп насыщенным раствором сулемы (1 час) или насыщенным раствором фенил — ртути — хлорид в *n*-бутаноле (48 час.), или, как советует Бак с сотр. (¹³), 1% спиртовым раствором хлорпикрина * (CCl_3NO_2), а также 4% водным раствором моноиодуксусной кислоты (длительность обработки этими реактивами 30—60 мин.). Мы же постоянно пользовались для контроля раствором сулемы. Гомори (⁶), признавая полезность и достаточную специфичность реакции с FFC, считая, что недостатком метода Шевремона и Фредерика (¹) является трудность определения конца реакции: чем больше лежит препарат в реактиве, тем интенсивнее и диффузнее получается окрашивание. Гомори (⁶) полагает, что можно найти компромисс между специфичностью и интенсивностью реакции: 3—6 мин. при комнатной температуре; затем следует промыть препарат многократно в разведенном растворе неорганической кислоты. Для выявления SH-групп, связанных с белком, мы применили предварительную обработку трихлоруксусной кислотой. Ее действие двояко: она легко растворяет растворимые вещества с SH-группами и одновременно освобождает SH-группы протеинов. Трихлоруксусная кислота не мешает последующей реакции Шевремона и Фредерика (¹). Однако нет уверенности, пишет Гомори (²), что трихлоруксусная кислота демаскирует во всех случаях SH-группы протеинов. Так например, желточные пластинки яйца курицы при такой обработке не дают положительной реакции, хотя содержат значительное количество серы, большая часть которой входит в состав SH-групп. Для редукции дисульфидных групп в SH-группе мы применили 10% раствор цианистого калия или 10% раствор Na_2SO_3 . Для той же цели можно использовать тиогликолевую кислоту, тиоглицерол (⁶) или 1% водный раствор тиогликолата (pH 8), рекомендуемый Адамсом (⁷). Однако последние реактивы еще недостаточно, в отличие от цианистого калия, испробованы в цитохимии. Важный вопрос о сравнительных результатах реакции Шевремона и Фредерика (¹) и Барнетт и Зелигмана (¹⁴) рассмотрен в работе Гомори (⁶) и, особенно, в исследовании Верна, Габара и Прама (¹⁵), которые указывают на значительное топографическое совпадение обеих реакций, хотя имеются и некоторые отличия в результатах. Вместе с Гомори (⁶) приходится признать, что при современном уровне наших цитохимических знаний нельзя установить, какая из реакций на SH-группы дает наиболее достоверное представление о распределении и количестве этих веществ в клетках. После приведенных методических замечаний можно сделать выводы из анализа тиоловых групп моторных и чувствительных клеток.

Цитоплазма моторных клеток содержит в небольшом количестве SH-группы, выявляемые непосредственно после фиксации формалином (тип А), несколько больше SH-групп, обнаруживаемых после обработки трихлоруксусной кислотой (тип Б), и, кроме того, содержит S — S-группы,

* Гомори рекомендует 0,5% раствор хлорпикрина в 30% спирте (3—4 часа).

в то время как цитоплазма чувствительных клеток в относительно большом количестве содержит SH-группы типа А и почти не содержит S — S-группы и SH-групп типа Б.

Т и г р о и д моторных клеток наиболее интенсивно дает реакцию S — S-группы, а также на SH-группы типа А и Б, в то время как тигр чувствительных клеток дает отрицательную реакцию S — S-группы и SH-группы (типа А и Б).

Я д р а моторных клеток дают интенсивные реакции на SH-группы (типа А и Б) и на S — S-группы, между тем как в ядрах чувствительных клеток обнаруживаются только следы SH-групп (типа Б). Распределение SH-групп (типа А) и S — S-групп неоднотипно; в большинстве ядер реакция на S — S-группы выявляет мелкую зернистость в кариоплазме; кроме того встречаются ядра, у которых реакция на S — S-группы выпадает в виде диффузного синего слоя, непосредственно связанного с оболочкой ядра.

Я д р ы ш к о моторных клеток относительно богато SH-группами типа А, содержит в незначительном количестве SH-группы типа Б, S — S-группы в нем отсутствуют, в то время как ядрышки чувствительных клеток очень богаты SH-группами типа А, мало содержат SH-групп типа Б, S — S-группы отсутствуют.

Н е й р и т ы моторных клеток не дают заметной реакции на SH-группы и S — S-группы. Дендриты моторных клеток дают такую же, как и цитоплазма, реакцию на SH-группы типа Б и на S — S-группы и значительно слабее — на SH-группы типа А.

Приведенные наблюдения дополняют ранее опубликованные данные о цитохимическом отличии функционально различных нейронов (16). Парадоксальное явление ослабления реакции, которое наблюдалось в некоторых случаях (см. табл. 1) при тотальном выявлении S — S- и SH-групп (после предварительной обработки раствором KCN), требует особого экспериментального исследования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Chévermont, J. Fredericq, Arch. Biol., 64, (1943). ² L. Liss, Histochimie et Cytochimie Animales, Paris, 1953. ³ M. Anson, Adv. Prot. Chem. (1945). ⁴ J. A. Serra, Zs. Wiss. Mikr., 60 (1944). ⁵ P. Joyet-Lavergne, Protoplasma, 6 (1928). ⁶ G. Gomori, Quart. J. Micr. Sci., 97, 1 (1956). ⁷ W. Adams, J. Histochem. and Cytochem., 4, 23 (1956). ⁸ W. Mittlerbrook, H. Phillips, Biochem. J., 35, 294 (1942). ⁹ D. French, J. Edsall, Adv. Prot. Chem., 2, (1945). ¹⁰ P. Unna, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt., 5, 2, 1921, S. 11. ¹¹ H. Mason, J. Biol. Chem., 86 (1930). ¹² R. Lillie, H. Burtner, J. Histochem. and Cytochem., 1, 87 (1953). ¹³ Z. M. Bacq, M. Chévermont, J. Fredericq, Act. Biol. belg., 3, 62 (1943). ¹⁴ R. Barnett, A. Seligman, J. Nat. Cancer Inst., 14, 769 (1954). ¹⁵ J. Verne, M. Gabe, B. Schramm, J. Histochem., 1, № 4, 279 (1956). ¹⁶ Г. И. Роскин, М. В. Шорникова, ДАН, 93, № 2 (1953). ¹⁷ Г. И. Роскин, А. А. Жирнова, М. В. Шорникова, ДАН, 96, № 4 (1954). ¹⁸ Г. И. Роскин, ДАН, 97, № 4 (1954).

С. И. АЛИХАНЫЯН, Ф. С. КЛЕПИКОВА, С. З. МИНДЛИН,
К. П. ГАРИНА и Н. И. ЖДАНОВА

ОСОБЕННОСТИ ИНДУЦИРОВАННОГО МУТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА У АКТИНОМИЦЕТОВ — ПРОДУЦЕНТОВ АНТИБИОТИКОВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 19 XI 1958)

Как показано рядом авторов при изучении действия радиации и других мутагенных факторов на микроорганизмы, не только разные виды, но даже и близко родственные штаммы одного и того же вида могут различаться между собой по своей чувствительности и частоте индуцированной изменчивости. Так, Виткин установила, что у двух близких по происхождению штаммов *E. coli* — В и В/г—получаются различные кривые зависимости выживаемости от дозы при облучении их рентгеновскими и ультрафиолетовыми лучами ⁽¹⁾. Различия в чувствительности упомянутых штаммов наблюдал также Брайсон при работе с горчичным газом ⁽²⁾. Различия в чувствительности трех других штаммов *E. coli* при облучении их рентгеновскими лучами, а также различия в условиях реактивации этих штаммов описали Стэпельтон и др ⁽³⁾. Андерсон получил резко отличающиеся кривые зависимости частоты мутаций от дозы при облучении рентгеновскими лучами в присутствии и отсутствие кислорода двух биохимических мутантов *E. coli* — пурин-зависимого и стрептомицин-зависимого ⁽⁴⁾. Миндлин и Алиханян показали, что разные штаммы *Act. griseus* имеют различную чувствительность к ультрафиолетовым лучам, а также отличаются по характеру изменчивости в зависимости от дозы ⁽⁵⁾.

В результате нашей работы по изучению индуцированной изменчивости селекции продуцентов антибиотиков актиномицетного происхождения представилось возможным дать сравнительный анализ изменчивости по признаку антибиотикообразования у штаммов одного и того же и разных видов актиномицетов. Использовался материал по индуцированной изменчивости штаммов — продуцентов стрептомицина, альбомуцина, окситетрациклина и витамина В₁₂.

Штаммы продуцента альбомуцина облучались рентгеновскими лучами, источником которых служила близкофокусная трубка рентгеновского аппарата РУМ-7, работающая в режиме 60 кв и 20 ма. Интенсивность облучения 399 г/сек. Дозы облучения колебались от 20 до 640 кг. Для обработки штамма продуцента стрептомицина использовался источник γ -лучей— Co^{60} с интенсивностью облучения 146 г/сек. В качестве источника ультрафиолетовых лучей для облучения продуцента окситетрациклина применялась ктеридная лампа БУВ-30, излучающая преимущественно лучи с длиной волны 2537 Å. Интенсивность облучения на расстоянии 15 см равнялась 0 эрг/мм²·сек. Споры продуцента витамина В₁₂ обрабатывались этиленом в разведении 1:7000. При изучении изменчивости по антибиотикообразованию активность исходного штамма принималась за 100%, а активности всех остальных вариантов, полученных из посева обработанных необработанных суспензий, определялись в процентах по отношению к этому контролю. Для каждой дозы проверялось по 100—200 вариантов. Варианты, превышающие по активности крайний вариант из необработанных суспензий, были обозначены как плюс-варианты, а варианты, уступающие

щие по активности крайнему варианту необработанной суспензии (включая неактивные варианты) как минус-варианты.

Вначале было произведено сравнение двух штаммов продуцента альбумина, *Act. subtropicus*, — № 39 и № 738. Штамм № 738 получен из штамма № 39 в результате облучения рентгеновскими лучами и вдвое превышает его по активности ⁽⁶⁾. Оба штамма различаются между собой и рядом других морфологических и физиологических особенностей ⁽⁷⁾.

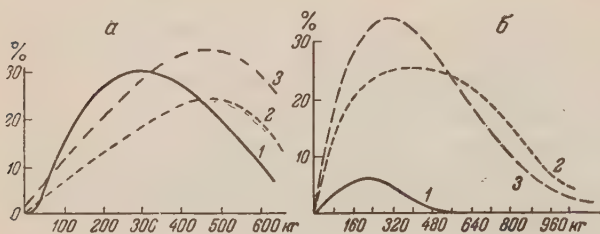


Рис. 1. Частота плюс- и минус-вариантов в зависимости от дозы рентгеновских лучей у штаммов № 39 (а) и № 738 (б) *Act. subtropicus*. 1 — плюс-варианты; 2 — минус-варианты; 3 — морфологические варианты

плюс-, так и минус-вариантов возрастает с повышением дозы; достигнув определенного уровня, кривые начинают опускаться, причем в обоих случаях максимум плюс-вариантов достигается при более низких дозах, чем максимум минус-вариантов. Однако по соотношению плюс- и минус-вариантов штаммы № 39 и № 738 резко отличаются между собой. У менее активного и менее «окультуренного» штамма № 39 частота плюс-вариантов превышает частоту минус-вариантов, а у более активного и резко измененного штамма № 738 частота плюс-вариантов значительно ниже частоты минус-вариантов. Следует отметить, что для достижения максимума как плюс-, так и минус-вариантов для штамма № 738 необходимы меньшие дозы, чем для штамма № 39.

Можно было предположить, что столь большая разница по индуцированной изменчивости по признаку антибиотикообразования является специфической особенностью только описанных выше штаммов.

Однако при анализе индуцированной изменчивости по признаку антибиотической активности у других продуцентов антибиотиков оказалось, что и в этих случаях характер изменчивости различен у высокоактивных «окультуренных» штаммов, полученных в результате многократного отбора с помощью мутагенных факторов, и штаммов дикого типа с низкой активностью.

На рис. 2 представлены кривые изменчивости по частоте плюс- и минус-вариантов у высокоактивных штаммов — продуцентов стрептомицина и окситетрациклина. Продуцент стрептомицина — *Act. globisporus streptomycini*, штамм № 66, — получен в результате многократного отбора действием рентгеновских и ультрафиолетовых лучей. Продуцент окситетрациклина — *Act. rimosus*, штамм № 293, — подвергался многократному отбору под действием ультрафиолетовых лучей. Как видно из рис. 2, результаты аналогичны данным по активному штамму *Act. subtropicus*, № 738, т. е. частота минус-вариантов значительно превышает частоту плюс-вариантов.

У низкоактивного, не подвергавшегося многократному отбору штамма Н-6 *Act. olivaceus* (продуцент витамина В₁₂) под действием этиленовых

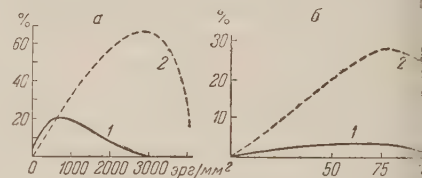


Рис. 2. Частота плюс- и минус-вариантов у высокоактивных штаммов — продуцентов антибиотиков. а — штамм № 293 *Act. rimosus* (у.ф. лучи); б — штамм № 66 *Act. globisporus streptomycini* (γ-лучи). 2 — то же, что на рис. 1

стота плюс-вариантов была значительно выше частоты минус-вариантов, подобно тому, что наблюдалось у малоактивного штамма № 39 Act. subtro-
cus (рис. 3).

Таким образом, оказалось, что у штаммов различных видов в ряде случаев наблюдается большое сходство по характеру индуцированной изменчивости признака антибиотикообразования, тогда как штаммы одного того же вида могут значительно различаться в этом отношении между собой. Интересно отметить, что описанная закономерность зависимости характера индуцированной изменчивости штамма от степени его «окультуренности» наблюдалась в условиях, когда разные штаммы подвергались воздействию таких различных мутагенных факторов, как рентгеновские лучи, ультрафиолетовые лучи и этиленмин.

Объяснить все эти факты можно следующим образом. Можно допустить, что у высокоактивных штаммов произошел эффект насыщения различными физиологическими мутациями и что снижение темпа изменчивости по плюс-вариантам очень сходно со снижением частоты мутаций после достижения определенной дозы мутагенного фактора. Происходит избирательная гибель вновь возникающих форм, генотип которых перенасыщен мутациями настолько, что всякая вновь возникшая мутация приводит к гибели спор или молодой колонии, и эти особи все реже и реже встречаются при отборе популяциях. Очень вероятно, что снижение темпа отбора, наблюдающееся у многих производственных штаммов — продуцентов антибиотиков, например продуцентов пенициллина (8) и стрептомицина (9), является следствием многократного применения мутагенных факторов и связано с низкой частотой возникновения плюс-вариантов, характеризующей высокоактивные штаммы.

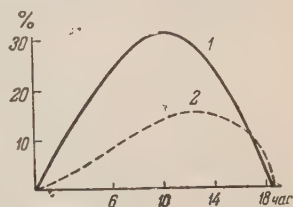


Рис. 3. Частота плюс- и минус-вариантов у низкоактивного штамма H-6 Act. olivaceus (этиленмин). 1 и 2 — то же, что на рис. 1

Всесоюзный научно-исследовательский
институт антибиотиков

Поступило
19 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Witkin, Genetics, 32, 221 (1947). ² V. Bryson, J. Bacteriol., 58, 423 (1948). ³ E. H. Anderson, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 37, 340 (1951). ⁴ G. E. Stalton, D. Billen, A. Hollaender, J. Cell. and Comp. Physiol., 41, № 2, 15 (1953). ⁵ С. З. Миндлин, С. И. Алиханян, Антибиотики, 3, № 2, 18 (1958). ⁶ С. И. Алиханян, Ф. С. Клепикова, ДАН, 115, 4, 806 (1957). ⁷ С. Л. Бринберг, Т. И. Гринюк, Антибиотики, 4, (1959). ⁸ M. P. Vankus, I. F. Stauffer, Mycologia, 47, 4, 429 (1955). ⁹ E. L. Dulaneу, Mycologia, 45, 4 (1953).

Н. И. НИКОЛЮКИН и Г. В. ШПИЛЕВСКАЯ

ВОЗВРАТНЫЕ ГИБРИДЫ СТЕРЛЯДИ И БЕЛУГИ В СРАВНЕНИИ С ИСХОДНЫМИ ФОРМАМИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 11 XII 1958)

Стерлядь и белуга легко скрещиваются в экспериментальных условиях, давая вполне жизнеспособных межродовых гибридов обеих реципрокных форм (*). С 1952 г. такие гибриды выращиваются в прудах Тепловского рыбного питомника Саратовской обл. Большой интерес представляет вопрос об их воспроизводительной способности, поскольку от осетровых рыб, не исключая и типично пресноводной формы — стерляди, при содержании их в прудах не удавалось получить потомства.

В 1956 г. у гибрида белуга × стерлядь*, когда он достиг возраста 4 лет впервые была обнаружена зрелая сперма; в 1957 г. было выведено небольшое численное потомство путем искусственного оплодотворения икры волжской белуги спермой этого гибрида. Если в указанные годы последний давал сперму только после применения гипофизарных инъекций, то весной 1958 г. у отдельных его экземпляров и без этого наблюдалось выделение небольшого количества жидковатой спермы; а после гипофизации количество спермы настолько увеличивалось, что ее можно было нацеживать более 50 см³ за один раз от рыбы весом около 2,5 кг. Благодаря этому мы имеем возможность получить многочисленные потомства от возвратных скрещиваний гибрида белуга × стерлядь с каждым исходным видом. Контрольными в нашем исследовании были: гибрид белуга × стерлядь (F₁) и исходные виды — стерлядь и белуга. Таким образом, была получена серия из пяти форм: 1) стерлядь — далее С; 2) стерлядь × (белуга × стерлядь) — далее СБС; 3) белуга × стерлядь — далее БС; 4) белуга × (белуга × стерлядь) — далее ББС; 5) белуга — далее Б. Первые две формы получены из икры одной и той же самки стерляди и последние три — из икры также одной самки белуги. В качестве производителей, кроме гибрида прудового воспитания, были использованы волжские рыбы.

Для получения пяти указанных форм икра была оплодотворена одновременно 19 V 1958 г., после чего проинкубирована в аппаратах Чаликова. Вылупление личинок у форм, полученных из стерляжьей икры, началось спустя 8 суток, а у форм, полученных из белужьей икры, — спустя 9—10 суток. Средняя температура воды за инкубационный период 11,5—11,9°.

Средние длину (в миллиметрах) и вес (в миллиграммах) только что вышедших из икры личинок перечисленных пяти форм мы приводим соответственно в числителе и знаменателе следующих дробей: для С $\frac{8,7}{10,6}$; для СБС $\frac{9,1}{11,2}$; для БС $\frac{9,2}{24,8}$; для ББС $\frac{9,6}{24,8}$; для Б $\frac{10,6}{22,1}$. Таким образом, личинки стерляди имеют наименьшую длину, личинки белуги — наибольшую, а гибридных форм — промежуточную. Из приведенных цифровых данных также следует, что полученные из белужьей икры гибридные личинки (БС и ББС

* Здесь и далее в названиях гибридов материнская форма всегда предшествует отцовской, знаки пола опущены.

средней длине уступают личинкам белуги, а по среднему весу, наоборот, превосходят их. Увеличенный вес гибридных личинок едва ли было бы правильно отнести за счет желтка, который занимает у них несколько меньшее место (по длине в среднем 3,28 мм), чем у личинок белуги (3,71 мм). В таком случае напрашивается вывод, что гибридные личинки из белужьей икры (С и БС) более упитаны, чем личинки белуги (Б).

Для дальнейшего выращивания молоди служили проточные аквариумы. Каждый аквариум было посажено по 550 личинок одной из пяти изучаемых форм, что дало плотность 5,6 личинок на 1 л воды. Впоследствии, по мере роста молоди, плотность посадки уменьшали.

Условия гидрологического режима и кормления молоди поддерживались по возможности одинаковыми. Кормом служили в первые дни мельчайший, позднее более крупный планктон, а также энхитреиды, сеченые дождевые черви и в меньшем количестве личинки хирономид. Кроме того, с августа молоди начали давать свежее рыбное мясо, которое в сентябре и октябре стало основным кормом, особенно для форм, полученных из белужьей икры, которые сравнительно быстро потребляли его; гибрид стерлядь × (белуга × стерлядь) ел этот корм менее охотно,

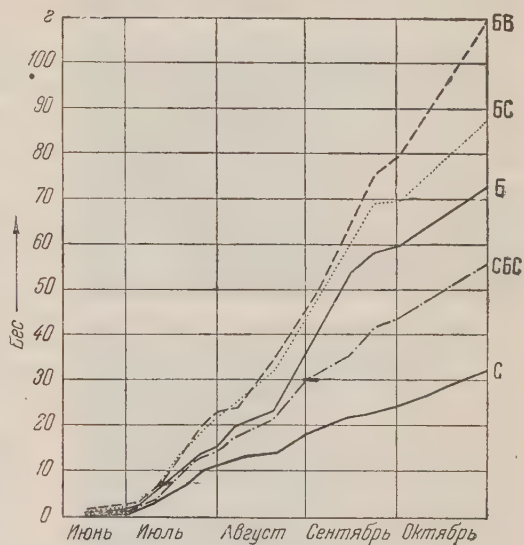


Рис. 1

стерлядь почти совсем не брала, питаясь главным образом энхитреидами.

Как и следовало ожидать, две формы, полученные из икры стерляди (Б и БС), уступают по скорости роста трем формам, полученным из икры белуги (Б, БС и ББС) с характерным для нее мощным ростом. Это хорошо видно на рис. 1, где представлены кривые весового роста. При этом, как мы видим, гибриды БС и ББС вследствие гетерозиса растут быстрее, чем сама белуга. В течение первого месяца гибрид F_1 (БС) по скорости роста очень мало отличается от возвратного гибрида (ББС), лишь немного опережая его.

В дальнейшем скорость роста у возвратного гибрида становится постепенно все более высокой, чем у гибрида F_1 . В этом, можно думать, сказывается преобладание у первого наследственных свойств белуги ($3/4$). Дело в том, что более заметное расхождение кривых роста этих форм начинается в августе и прогрессирует в сентябре и октябре, т. е. в месяцы, когда в качестве корма давалось главным образом рыбное мясо, потребляемое гибридом F_1 не столь охотно, как возвратным гибридом, очень близким к белуге по большому размеру и хищническому инстинкту. Таким образом, преобладанием белужьих наследственных свойств в сочетании с гетерозисом можно объяснить наибольшую скорость роста у данного возвратного гибрида.

Для сравнительного изучения важнейших систематических признаков были взяты вполне сформировавшиеся рыбки в возрасте 3—5 мес. Общий внешний вид каждой из трех гибридных форм соответствует ее наследственной природе: гибрид белуга × стерлядь занимает промежуточное место между исходными видами, а каждый из возвратных гибридов также промежуточен между гибридом F_1 и участвующим в скрещивании исходным видом. Сказанное относится и к ряду отдельных признаков, например признаков головы (рис. 2). Мы имеем в виду ширину рта, строение верхней губы, ширину перерыва нижней губы, строение жаберных перепонки (у стерляди прирастают к межжаберному промежутку, в отличие от белуги,

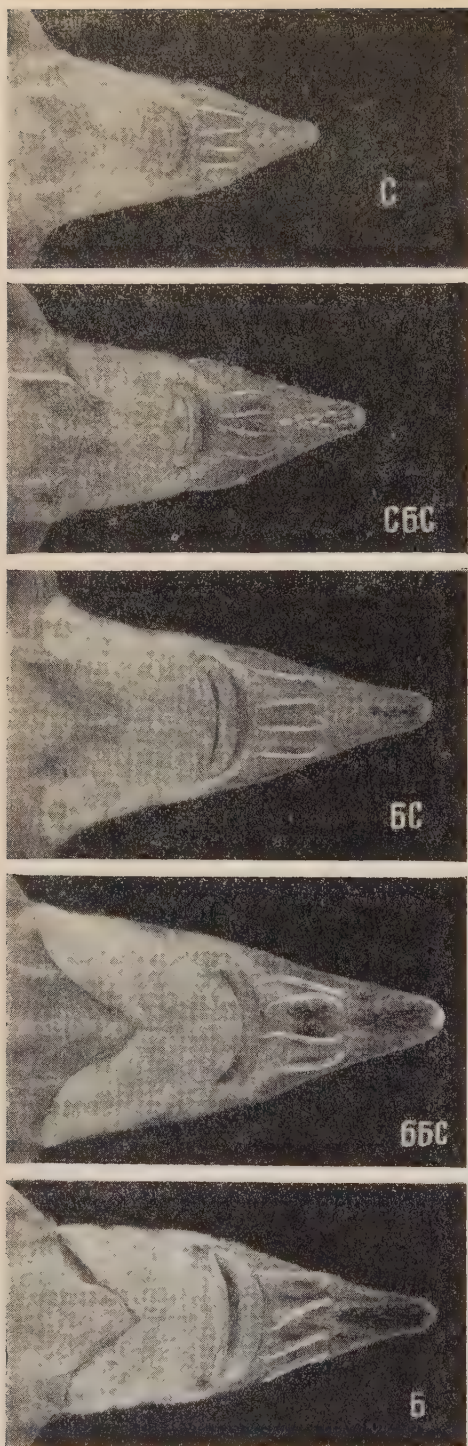


Рис. 2

расте 4—5 лет при весе 1,5—2 кг, когда самки того же возраста еще не созрели, скорее всего смогут находить себе партнеров для размножения среди самок стерляди как вида, который из осетровых рыб наиболее близок к ним, в результате чего должен появиться гибрид F_b . Способность к размножению

у которой жаберные перепонки срастаясь между собой, образуют свободную складку). Промежуточность обнаруживается также в строении сошниковой части рыла и усиков. Из наших молодых рыб с бахромки на усиках развиты только у стерляди, а у ближайшего к ней возвратного гибрида (СБС) отсутствуют, хотя, возможно, появятся в более позднем возрасте. Характерные для белуги листовидные придатки на усиках слабо выражены у возвратного гибрида (ББС) и еще слабее у гибрида F_1 .

По количеству жучек гибрида ББС также промежуточен между формами, от скрещивания которых он получен; этого, однако, нельзя сказать о втором возвратном гибриде — СБС, у которого жучек меньше, чем у обеих скрещенных форм стерляди и гибрида (табл. 1).

Как наблюдалось и ранее (1), последнему свойственно повышенное число жучек. Быть может, усиленный скелет развивается усиленно под влиянием гетерозиса только у гибрида F_1 , у которого поэтому число жучек выше, чем у гибрида СБС, хотя, судя по генетической природе того и другого, должно быть наоборот.

У обоих возвратных гибридов не наблюдается повышения изменчивости, которое могло бы иметь место в силу расщепления. Это отмечено для второго гибридного поколения ряда карповых рыб (1, 2). Этому явлению, вероятно, законномерному для многих рыб, дано генетико-эволюционное объяснение (1).

Практическое значение возвратных скрещиваний стерляди и белуги может быть следующим. Гибрид F_1 между этими видами, встречающийся в природных условиях, представляет интерес как объект водохранилищного рыбоводства (4). При массовом вселении этого гибрида, например, в Сталинградское водохранилище самцы его, достигшие половозрелости в воз-

оторая у гибрида F_1 может быть лишь частичной, вероятно, значительно овысится у возвратного гибрида, причем размножение, надо полагать, е ограничится только особями последнего, — будут происходить и скре- дивания их с особями F_1 , а также и со стерлядью. Возникшая таким путем по- иморфная гибридная популяция может гать исходной для естественного форми- ования новой непроходной породы сетровых рыб, сочетающей в себе ресноводные свойства стерляди с бо- ее быстрым ростом белуги. Косвенным одтверждением правильности изложен- ых предположений может служить от факт, что, вообще говоря, возврат- ые скрещивания осетровых рыб срав- ительно широко распространены в при- одных условиях ⁽²⁾. Что касается воз- ратного скрещивания белуга \times (белуга \times стерлядь), то при осуществлении го на осетровом заводе и вселении получаемого гибрида в водохранилище ожно ожидать, что последний в силу повышенной приспособляемости, ге- ерозиса и наличия $1/4$ крови стерляди легче приживется в пресноводных словиях, чем чистокровная белуга.

Саратовское отделение
Всесоюзного научно-исследовательского
института озерного и речного
рыбного хозяйства

Поступило
10 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Кирпичников, ДАН, 122, № 4 (1958). ² К. Г. Константинов, . И. Николюкин, Н. А. Тимофеева, ДАН, 86, № 2 (1952). ³ Н. И. Никол- олюкин, Межвидовая гибридизация рыб, Саратов, 1952. ⁴ Н. И. Никол- иин, Н. А. Тимофеева, ДАН, 93, № 5 (1953).

Таблица 1

Условное название формы	Среднее число жучек		
	спинных	боковых	брюшных
С	14,4	63,8	14,0
СБС	14,2	55,3	12,0
БС	14,6	58,6	12,8
ББС	14,0	47,7	10,7
Б	12,6	43,3	9,8

* Число особей везде 18.

Член-корреспондент АН СССР Н. И. НУЖДИН и О. П. ДОМАРЕВА

РОЛЬ ПРЯМОГО И ДИСТАНЦИОННОГО ДЕЙСТВИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ОТВЕТНОЙ РЕАКЦИИ ОРГАНИЗМА

В настоящее время в литературе накопилось значительное число работ подтверждающих наличие дистанционного действия ионизирующей радиации; таковы опыты с парабиозом (¹⁻³), с облучением тканей через решетки (⁴), сравнительные опыты по общему и локальному облучению тканей и органов (⁵⁻⁷), опыты с экранизацией органов (⁸⁻¹²).

Несмотря на это, вопрос продолжает оставаться окончательно не решенным, требующим дальнейшего накопления экспериментальных данных. Это необходимо потому, что выяснение удельного значения местного и дистанционного эффекта ионизирующей радиации в лучевой реакции организма является существенным для выяснения природы биологического действия излучения.

Целью настоящей работы было выяснить роль прямого и дистанционного действия рентгеновского облучения в митотическом режиме организма. В качестве тест-объекта использовался эпителий рога — ткань, которой нормально имеется большое число митотически делящихся клеток. Работа проводилась на 2—3-месячных самцах мышей линии А. Были поставлены две серии опытов: тотальное облучение мышей и облучение с экранированием головы. Экранирование производилось свинцом толщиной 4 мм. Проверка с помощью дозиметра показала, что экран обеспечивает защиту на 98%. Для облучения использовались две дозы: 600 и 800 г. Условия облучения были следующие: аппарат РУП-1, напряжение 180—210 кВ, сила тока 15 ма, фильтры 0,5 мм Си и 0,75 мм Аl, мощность 55 и 58 г/мин.

Роговицы фиксировались непосредственно после облучения, через 30 мин., 2, 6 и 10 час. и 1, 3 и 5 суток. Мышей забивали серным эфиром. Для фиксации роговиц использовалась смесь 96° спирта (95 см³) и ледяной уксусной кислоты (5 см³). После окраски гемалауном из окрашенных роговиц готовились тотальные препараты. В качестве контроля использовались роговицы одновозрастных необлучавшихся самцов мышей, которые подобно облучавшимся, привязывались к станку на время облучения. Для изучения митотической активности применялась следующая методика подсчета: митозы подсчитывались на каждом препарате в 100 ограниченных полях зрения микроскопа (50 в горизонтальном направлении и 50 в вертикальном). Общая площадь ткани, просматривавшаяся в каждой роговице, была равна 2,64 мм². На каждый срок фиксации бралось от 10 до 18 животных. При обработке материала использовались средние показатели двух роговиц одного и того же животного.

Анализ экспериментальных данных показал, что рентгеновское облучение вызывает подавление митотического деления клеток рога. При тотальном облучении подавление делений начинается уже в процессе самого облучения. При просмотре материала, зафиксированного непосредственно после облучения и спустя 30 мин., у облученных животных по сравнению с контролем был обнаружен большой сдвиг в числе митозов. Так, при до-

0 г через 30 мин. после облучения число митозов в облученных роговицах снизилось до 23,4% к контролю ($R=6,8$), а при дозе 600 г до 66,8 % (рис. 1). Более сильное облучение при дозе 800 г полностью подавляет митотические деления

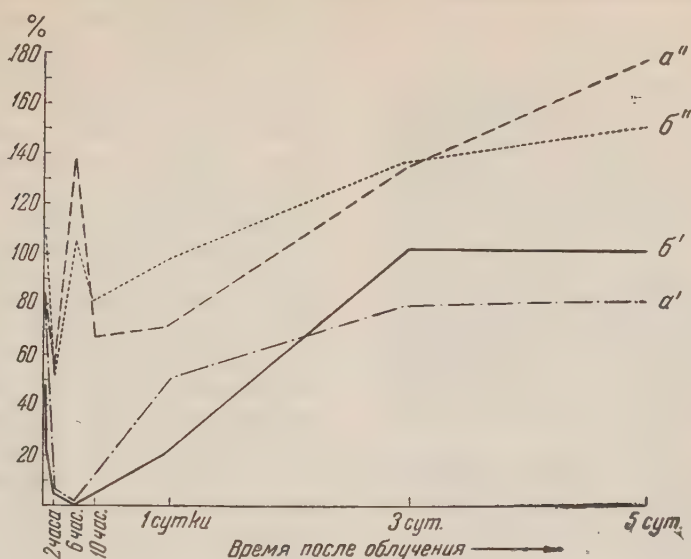


Рис. 1. Изменение числа митозов под влиянием облучения (в процентах к контролю). a — 600 г, b — 800 г; a' и b' — тотальное облучение, a'' и b'' — тотальное облучение + экран

эпителия роговицы, и через 6 час. после облучения митозы вообще отсутствуют; при дозе же 600 г встречаются единичные митозы. Указывает ли это на начинавшееся уже восстановление митотической активности, или это оставшиеся митозы, которые полностью не подавляются, — мы сказать не можем, так как разрыв по времени от предыдущего срока фиксации составляет 6 часов. Результаты подсчета митозов показали определенную зависимость между дозой облучения и степенью подавления клеточных делений (табл. 1)

Таблица 1

Митотическая активность эпителия роговицы после рентгеновского облучения (число митозов на 100 полей зрения)

	Сроки фиксации							
	0 мин.	30 мин.	2 часа	6 час.	10 час.	1 сутки	3 суток	5 суток
600 г	130,2±14,4 (5)*	62,5±9,2 (5)	13,4±4,2 (5)	3,3±2,3 (5)	19,9±7,5 (5)	77,8±17,2 (5)	122,6±22,4 (5)	126,5±25,8 (5)
0 г + экран	151±11,6 (10)	94±11,6 (10)	106,6±13,9 (10)	143±11,9 (10)	124,2±7,7 (11)	148±20,8 (10)	210±14,0 (10)	234±18,5 (10)
800 г	68±7,3 (5)	21,8±3,2 (5)	10,2±4,8 (5)	0 (5)	7,8±4,0 (5)	33,4±7,2 (5)	156,8±11,7 (5)	158±14,1 (5)
0 г + экран	100,8±8,8 (10)	75,4±13,9 (10)	110±10,8 (10)	188±13,6 (18)	111,2±11,3 (10)	108,8±6,0 (10)	207±22,6 (10)	274,6±17,9 (10)
контроль	142,1±17,6 (9)	93,5±9,9 (7)	204,5±15,7 (9)	135,6±8,0 (12)	165,2±13,5 (7)	152,5±19,1 (15)	152,5±19,1 (15)	152,5±19,1 (15)

* В скобках везде указано число животных.

От дозы же воздействия зависит и продолжительность задержки клеточных делений. Так, через 10 час. после облучения в группе мышей, получивших 800 г, процент митозов по отношению к контролю составляет 4,7%, в группе же мышей, получивших 600 г, составляет 12%, — следовательно, последнее восстановление митотической активности начинается раньше. Сам процесс восстановления до нормы оказывается довольно растянутым.

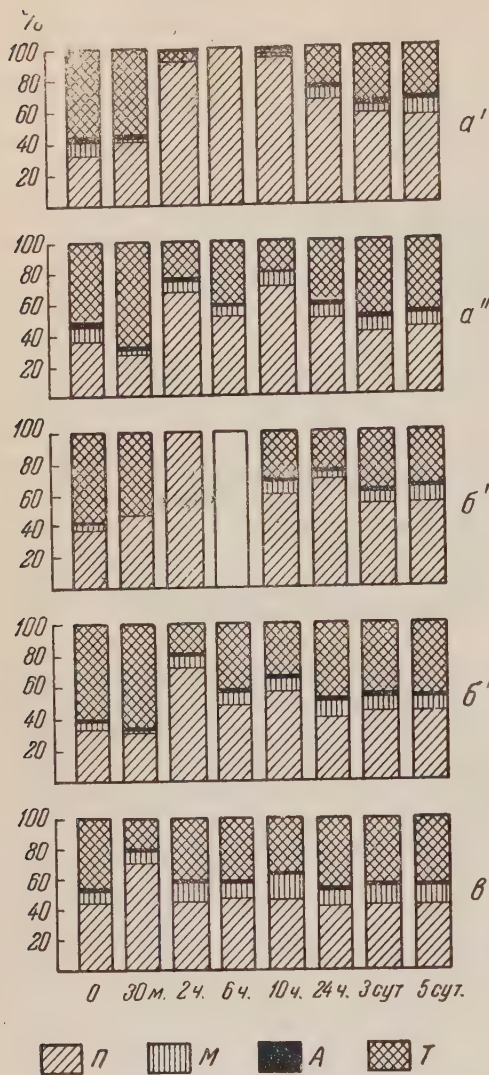


Рис. 2. Соотношение фаз митоза после облучения (в процентах к общему числу митозов). а', а'', б' и б'' — то же, что на рис. 1; в — контроль (без облучения). П, М, А и Т —профаза, метафаза, анафаза и телофаза

Интересно отметить, что подавление митотической активности в эпителии роговиц мышей, облучавшихся с экранизацией головы, происходит двупетленно и кривая частоты митозов имеет два пика падения — через 2 часа и через 10 час. (рис. 1). Ряд исследователей считает, что в ответ на реакцию организма на облучение принимает участие система гипофиз-надпочечники. При таком допущении фазность в подавлении митозов при дистанционном воздействии становится объяснимой. Известно, что в первый момент после облучения надпочечники реагируют выброской адреналина, после чего происходит угнетение функции надпочечников. Адреналин

Рассматривая результаты подавления деления клеток по фазам, можно видеть, что первыми начинают исчезать прсфазы, а затем последующие фазы деления. Поэтому в первый момент отмечалось уменьшение процента прсфаз и увеличение телсфаз. Через 2 часа соотношение фаз сдвигается в сторону увеличения процента профаз (рис. 2). Это, по-видимому, объясняется задержкой продолжительности прсфаз, о чем сообщалось в ранее опубликованной работе (13).

Уменьшение числа делящихся клеток в облученных роговицах происходит не за счет гибели клеток, находящихся в момент облучения в стадии деления. В пользу этого говорит отсутствие в данный период дегенерирующих форм. Вероятнее всего, после облучения клетки продолжительное время переходят в стадию деления.

У животных второй серии экспериментов, где облучение проводилось с экранизацией головы, также наблюдается подавление митотической активности в роговицах, хотя в значительно меньшей степени, чем при тотальном облучении. Так, при дозе 800 г через 2 часа процент митозов по отношению к контролю снижается до 53,7% ($R=4,9$), в то время как при тотальном облучении при той же дозе — до 4,9% ($R=11,8$). Такое значительное снижение митозов наблюдалось и при дозе 600 г.

алин, как известно, является ингибитором клеточных делений. Поэтому через 2 часа и наблюдается подавление митозов. Концентрированная выброска дреналина после облучения в течение первых суток происходит дважды⁽¹⁴⁾, мы дважды отмечаем падение числа митозов. После этого наступает стойкая дисфункция надпочечников, и число митозов в роговице соответственно озрастает.

Восстановление митотической активности у животных, облученных с защитой головы, происходит значительно быстрее по сравнению с прямым действием радиации. При дистанционном действии радиации для обеих использованных доз на 3—5-е сутки после облучения число митозов значительно превышает контроль; наблюдается высокая гиперкомпенсаторная волна (рис. 1). Число митозов в этот период больше чем в полтора раза превышает контроль (различия на 5-е сутки статистически достоверны).

Существенным отличием эффекта дистанционного облучения от прямого является отсутствие патологических форм митозов. При прямом действии радиации после возобновления митотической активности среди нормальных митозов появляются патологические формы. Патология клеточного деления выражается в нерасхождении хромосом и образовании мостиков во время анафазы, в появлении многополюсных митозов, ацентрических фрагментов и т. д. Впервые патологические формы появляются спустя сутки после облучения. Наибольшее их количество — до 17,3% (при дозе 800 r) — наблюдается через 3 суток после облучения, когда общее число митозов у облученных животных превышает норму. Еще и на 5-е сутки после облучения количество патологических форм митозов остается довольно большим.

Приведенные в работе данные показывают, что 1) наряду с прямым действием ионизирующей радиации совершенно очевиден дистанционный эффект облучения, т. е. влияние на ткань, орган или систему органов со стороны облученного организма; 2) по своей эффективности прямое действие радиации намного превышает дистанционный эффект; 3) отличие результатов, полученных при тотальном облучении животных и при облучении с кранизацией головы, говорит о том, что механизм действия радиации при прямом и дистанционном эффекте различен.

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
13 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Barns, O. B. Furth, Am. J. Roentgenol., 49, 5 (1943). ² И. В. Колтаков, В. И. Ходос, Арх. патол., в. I, 25 (1949). ³ И. М. Шапиро, ДАН, 116, 3 (1957). ⁴ Г. С. Стрелин, ДАН, 73, 6 (1950). ⁵ F. Ellinger, Radiol., 44, 3 (1945). ⁶ M. Voiron et al., C. R. Acad. Sc., 241, 18 (1955). ⁷ A. Raventos, Rad. Res., 1, 1—6 (1954). ⁸ И. В. Шиффер, Мед. радиол., 2, 4 (1957). ⁹ J. B. Hursh et al., Radiol., 57, 3 (1951). ¹⁰ H. Langendorff, W. Lorenz, Strahlenther., 18, 2 (1952). ¹¹ С. П. Александров, ДАН, 113, 2 (1957). ¹² И. М. Шапиро, ДАН, 114, 4 (1957). ¹³ Н. И. Нуждин, О. П. Домарева, ДАН, 125, № 2 (1959). ¹⁴ Л. В. Боженко, Мед. радиол., 4 (1957).

И. М. ШАПИРО и М. М. КОНСТАНТИНОВА

О ХРОМОСОМНЫХ АБЕРРАЦИЯХ И МИТОТИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ
РАДИАЦИЕЙ В УСЛОВИЯХ ЗАЩИТЫ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА
(К ПРОБЛЕМЕ РЕПАРАЦИИ ЛУЧЕВОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 4 XII 1958)

Установлено, что профилактическое применение ряда веществ приводит к повышению выживаемости облученных животных и ускорению регенерации поврежденных тканей. Репарация любой ткани, для которой в условиях нормы характерны интенсивно идущие процессы физиологической регенерации, будет возможна после воздействия радиации, если произойдет восстановление способности клеток к делению и если сохранятся клеточные элементы, не имеющие летальных хромосомных нарушений. Было обнаружено, что при воздействии относительно небольшими дозами радиации в условиях гипоксии или аноксии уменьшается число возникающих хромосомных нарушений (^{1,2}); влияние указанных факторов на темп восстановления способности клеток к делению остается недостаточно изученным. В связи с изложенным несомненный интерес представляли бы данные, объясняющие пути ускоренной регенерации тканей (с которой, вероятно, связано повышение выживаемости) у животных, облученных смертельными дозой в условиях защиты.

В настоящей работе сделана попытка проанализировать пути влияния на регенерацию группы веществ, механизм действия которых связывается с «кислородным эффектом». В качестве профилактического агента была использована окись углерода. Было проведено 3 серии экспериментов. В I серии животных облучали γ -лучами Co^{60} в дозе 900 г, мощность дозы 565 г/мин. Во II серии за 15 мин. до облучения той же дозой и в течение него животные находились в специально сконструированной камере, содержащей 0,5 об. % окиси углерода. В этих условиях в крови мышей в период облучения содержится 72% карбоксигемоглобина; при наблюдении в течение 30 дней после воздействия радиации отмечено снижение гибели животных до 25% против 100% в контроле (³). В III серии мыши помещались на 17 мин. в атмосферу 0,5 об. % окиси углерода, но не подвергались облучению. Животных забивали в 10 час. и в части опытов в 17 час. Глаза энуклеировали и фиксировали в жидкостях Навашина—Крылова или Буна; готовили тотальные препараты роговицы, которые окрашивали гематоксилином Караччи или Мейера. Подсчет количества клеток с хромосомными нарушениями (с ацентрическими фрагментами, мостами) производили на стадиях ана- и телофазы. Оценка σ и m производилась по формулам

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum n_i \alpha^2}{\sum n_i - \bar{n}}} \text{ и } m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \text{ где } \alpha - \text{отклонение процента клеток с хромосомными}$$

абберациями у данного животного от среднего процента клеток с абберациями для всех животных группы; n_i — общее число сосчитанных у каждого животного клеток в стадиях ана- и телофазы; \bar{n} — среднее число таких клеток; N — число животных в группе. Обычно у каждого животного подсчитывали 50—100 ана- и телофаз.

Таблица 1

Митотический индекс (число митозов на 1000 клеток) в эпителии роговицы мышей, облученных γ -лучами Co^{60} (900 г)

	Время после облучения						
	6 час.	1 сутки	2 суток	3 суток	5 суток	7 суток	9 суток
I серия В 10 час.* (J_1)	0	$2,2 \pm 0,3$ (7)	—	$6,9 \pm 0,8$ (11)	$6,9 \pm 0,4$ (12)	$6,3 \pm 1,4$ (5)	$6,5 \pm 1,1$ (6)
II серия В 10 час. (J_2)	0	$3,6 \pm 0,6$ (8)	$4,4 \pm 1,3$ (5)	$9 \pm 0,6$ (8)	$8,7 \pm 1$ (8)	$9,5 \pm 0,7$ (7)	$12,4 \pm 1$ (6)
$Z = J_2/J_1$	—	1,6	—	1,3	1,3	1,5	1,9
II серия В 17 час.*	—	$2,1 \pm 0,2$ (6)	$1,8 \pm 0,4$ (5)	$4,2 \pm 1,3$ (5)	—	—	—
III серия В 10 час.	—	$10,7 \pm 0,6$ (6)	$12,2 \pm 1,2$ (4)	—	—	—	—
Норма В 10 час.	—	$11,2 \pm 0,8$ (6)	—	—	$10,5 \pm 0,7$ (8)	—	$9,9 \pm 0,9$ (9)

* Время забоя.

Примечание. В скобках указано число животных.

Митотическая активность определялась по числу митозов на 20 000—0 000 клеток и пересчитывалась на 1000 клеток. Эта величина характеризовала митотический индекс у данного животного.

В I серии опытов митотическая активность эпителия роговицы через час. после облучения была полностью подавлена, а затем начинала восстанавливаться, через 3 дня достигала величины примерно в 1,5 раза более низкой, чем в норме, оставаясь на этом уровне в дальнейшем (табл. 1).

У защищенных окисью углерода животных (II серия) темп восстановления митотической активности был значительно выше, чем в I серии. В течение суток митотический индекс во II серии в соответствующие сроки после облучения был в среднем в 1,5 раза более высоким, чем в I серии, т. е. практически не отличался от нормы (табл. 1); $\sigma = 0,2$, $X = \frac{Z_{\text{ср}} - 1}{\sigma} = 2$; $\Phi(X) =$

$= 0,954$. Так как отклонения от средней, ведущие к увеличению различий между соответствующими величинами, только подтверждают сделанное заключение, то вероятность того, что различия митотических индексов в I и II сериях реальны, будет не менее 97,5%.

Как и в норме ⁽⁴⁾, во II серии митотический индекс в вечерние часы был в 2 раза ниже, чем в утренние. Так как в среднем митотическая активность во II серии (с 3 до 9 суток) в утренние часы была равна 10 делениям на 1000 клеток, а в вечерние часы 5 на 1000, то средний митотический индекс в течение суток будет 7,5 на 1000. Последний в I серии в те же сроки должен быть 5 на 1000, что соответствует отношению митотических индексов в утренние часы в I и II сериях.

В III серии опытов митотическая активность клеток эпителия роговицы через 1—3 суток после воздействия окиси углерода не отличалась от такой у контрольных животных, не подвергавшихся воздействиям.

Таким образом, представленные данные показывают, что создание гипоксии в момент облучения в дозе 900 г способствует ускорению восстановления способности клеток к делению.

Процентное распределение фаз митоза в опытах I и II серий, как это показала статистическая обработка данных, существенно не меняется по сравнению с нормой. Отсюда можно заключить, что облучение (в условиях защиты и без нее) практически не оказывает влияния на относительную продолжительность фаз митотического цикла.

Процентное содержание клеток с хромосомными aberrациями в эпителии роговицы мышей, облученных γ -лучами Co^{60} (900 г)

	Время после облучения							
	1 сутки	2 сутки	3 сутки	4 сутки	5 сутки	7 сутки	9 сутки	11 сутки
I серия	$81,5 \pm 3,1$ (8)	$79,6 \pm 4,0$ (5)	$79,3 \pm 3,4$ (8)	$74,8 \pm 3,6$ (7)	$56,6 \pm 6,5$ (9)	$25,8 \pm 5,1$ (7)	$9 \pm 3,5$ (7)	2 ± 0 (4)
II серия	$88,4 \pm 1,4$ (7)	—	$92 \pm 1,9$ (9)	—	$86,6 \pm 4,1$ (7)	—	—	—

Примечание. В скобках указано число животных.

Сравнение числа клеток с хромосомными aberrациями после облучения в атмосфере CO (I серия) и в воздухе (II серия) показало, что при дозе 900 г отмечается небольшое (в пределах 10%) достоверное уменьшение числа клеток с хромосомными нарушениями у защищенных животных (табл. 2). Отметим, что ни в опытах III серии, ни в норме хромосомные aberrации обнаружены не были. В течение 4 суток после облучения во II серии процентное содержание патологических митозов оставалось на одном уровне. Постоянное количество клеток с хромосомными aberrациями в течение времени, когда основная масса клеток совершает первое (после полного угнетения) деление, может быть обусловлена тем, что: 1) способность клеток к делению не связана с хромосомными поломками; 2) нет избирательной гибели клеток с хромосомными aberrациями в период интеркинеза, предшествующего первому делению; 3) восстановление и перестройки хромосом происходят либо вскоре после облучения в период интеркинеза, либо только в начале митоза. Через 5—11 дней после облучения было обнаружено довольно быстрое уменьшение числа клеток с хромосомными aberrациями (табл. 2). Принимая, что митоз в эпителии роговицы продолжается 35 мин⁽⁵⁾, а средний митотический индекс за одни сутки во II серии на 3—9-й день после облучения, по нашим подсчетам, был $\approx 0,75\%$, можно видеть, что продолжительность интеркинеза $L \approx 3$ суткам. $L = \frac{\tau}{T}$, где τ — продолжительность митоза, а T — митотический индекс на 1 клетку, равный 0,0075. Таким образом, если считать, что в течение 4 суток после облучения большинство клеток совершит одно деление, то в последующие 6 дней они пройдут еще 2 цикла деления. К этому времени, т. е. через 11 суток после облучения, клеток с хромосомными перестройками становится очень мало (2%). Следовательно, клетки, потерявшие участок хромосомы (или хромосом), погибают не позже, чем в 3-м поколении. Как видно из табл. 2, основная масса клеток с aberrациями погибает уже в 1-м поколении. Часть клеток, как это показывают наши наблюдения, подвергаются некробиотическим изменениям в течение митоза. Однако возможно и другое объяснение представленных данных. Клетки с нехватками участка хромосомы погибают в 1-й генерации, но способность к делению части клеток восстанавливается лишь относительно отдаленные от момента облучения сроки. Тогда, как было показано выше, способность к делению у таких клеток восстанавливается в течение 7—11 дней после облучения, т. е. в течение времени, необходимого для совершения другими клетками 2—3 циклов деления.

Итак, оба объяснения приводят к заключению, что клетки с aberrациями, ведущими к возникновению нехваток участков хромосом, погибают либо в 1-м, либо в 1—3-м поколении. Часть таких клеток отмирает в период митоза. Изложенные данные о сохранении хромосомных нарушений в покоящихся после облучения клетках эпителия роговицы и элиминации клеток с aberrациями в результате митоза подтверждают аналогичные явления, обнаруженные на клетках печени⁽⁶⁾.

Представленные материалы объясняют различия темпа восстановительных процессов после воздействия ионизирующей радиацией в условиях гипоксии СО и без нее.

Если принять, что увеличение числа клеток происходит по экспоненциальному

закону и каждая клетка делится на две, то $n_1 = n_1^0 2^{\frac{v_1 t}{\tau}}$, где n_1^0 — исходное число жизнеспособных клеток в опытах I серии, n_1 — число клеток через t час.; v_1 — доля делящихся клеток в этой серии опытов; τ — время удвоения; n_2 , n_2^0 , v_2 — соответствующие величины в опытах с облучением и с гипоксией СО. Благодаря снижению числа клеток с летальными хромосомными нарушениями у защищенных животных оказывается в 2 раза больше (10% против 5%) жизнеспособных клеточных элементов и, следовательно, $n_2 = 2n_1^0$; $v_2 = 0,0075$; $v_1 = 0,005$; $\tau = 0,58$ часа.

Рассмотрим, каково будет отношение числа новообразованных клеток в опытах I и II серии на 8 сутки после воздействия. $t = 120$ час., так как в I серии отрезок времени с 3 по 8 день после облучения; $\frac{n_2}{n_1} = 2,9$.

Таким образом, оказывается, что к 8 суткам после облучения (что соответствует средней продолжительности жизни животных в I серии) у мышей, находившихся в период облучения в состоянии гипоксии, количество образовавшихся клеток будет примерно в 3 раза больше, чем у незащищенных животных. Есть основания считать, что различия в интенсивности регенераторных процессов, обнаруженные в эпителии роговицы, должны иметь место и в костном мозге, кишечнике, коже и других органах, в которых восстановление целостности тканей также идет за счет размножения сохранившихся жизнеспособных клеточных элементов. Действительно, Баракиной было обнаружено, что количество клеток костного мозга к 8 дню после рентгеновского облучения в дозе 700 г у защищенных окисью углерода было примерно в 5 раз больше, чем у незащищенных. Вероятно, столь большие различия в темпе регенерации жизненно важных органов (печень, кроветворная система) у защищенных окисью углерода животных по сравнению с незащищенными могут объяснить значительное повышение выживаемости, достигаемое использованием защитных веществ, создающих условия гипоксии в момент облучения.

Пользуемся случаем выразить свою благодарность В. Ю. Урбаху за проведение настоящей работы и помощь при статистической обработке экспериментальных данных.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
28 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

F. Devik, Brit. J. Radiol., 25, 481 (1952). ² A. D. Conger, Radiology, 63 (1956). ³ Э. Я. Граевский, М. М. Константинова, ДАН, 122, 1 (1958). ⁴ И. М. Шапиро, Биофизика, 3, 4, 466 (1958). ⁵ W. R. Widner, Storer, C. C. Lushbaugh, Cancer Research, 11, 877 (1952). ⁶ И. М. Шапиро, ДАН, 124, № 3 (1959). ⁷ Н. Ф. Баракина, ДАН, 114, № 2, 285 (1957),

А. С. СПИРИН, Л. П. ГАВРИЛОВА и член-корреспондент АН СССР
А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ

К ВОПРОСУ О МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ НАТИВНО- ВЫСОКОПОЛИМЕРНОЙ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

Несмотря на значительные достижения в изучении макромолекулярной структуры дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), относительно макромолекулярной структуры нативной рибонуклеиновой кислоты (РНК) до сих пор имеется мало сведений. Это объясняется исключительными трудностями в получении нативных препаратов высокомолекулярной РНК. Лишь с 1956 г., благодаря работам Гирера и Шрамма ⁽¹⁾ и Френкель-Конрада с сотр. ⁽²⁾, оказалось возможным с достоверностью получать нативные препараты вирусной РНК и контролировать их нативность путем проверки биологической активности (инфекционности).

Нами были воспроизведены указанные опыты по получению нативной высокомолекулярной (~2 млн.) РНК из вируса табачной мозаики и проведена их инфекционность (подробности см. ⁽³⁾). РНК получали из вирусных тел фенольной депротеинизацией непосредственно перед постановкой на животных. Для сравнения нами были использованы также препараты ДНК: нативный, полученный путем выделения нуклеопротеида из зубной железы Мирского ⁽⁴⁾, с последующей депротеинизацией фенолом по Кэрби (5), денатурированный, полученный путем экстракции горячей щелочью по старому методу Нейманна ⁽⁶⁾. При изучении указанных препаратов применен в основном спектрофотометрический критерий.

Для подхода к вопросу о водородных связях в нативной РНК нами было проведено спектрофотометрическое титрование, т. е. прослежена зависимость между РН раствора нуклеиновой кислоты и величиной его ультрафиолетового поглощения. Известно, что разрыв водородных связей между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями вызывает интенсификацию ультрафиолетового поглощения ⁽⁷⁻¹¹⁾. Поэтому величина интенсификации поглощения нуклеиновых кислот в районах крайних рН (кислых или щелочных) является прямой мерой количества разорванных водородных связей ^(7, 8). Данные по сравнительному спектрофотометрическому титрованию нативной (инфекционной) РНК вируса и нативной и денатурированной ДНК представлены на рис. 1. Все измерения проводились при одинаковой ионной силе буфера (цитратного в районе рН до 4,5; ацетатного в районе рН 5—6; фосфатного в районе нейтральных значений рН), равной 0,1. Ультрафиолетовое поглощение выражено в величинах молярных экстинкций нуклеиновой кислоты при 260 мμ, $\epsilon(P)_{260}$.

Из рассмотрения рис. 1 видно, что в случае нативной ДНК не наблюдается никаких существенных изменений в величинах поглощения во всей области рН от 7 до 3. Лишь при рН ниже 3 наблюдается необычно резкий скачок величины поглощения нативной ДНК. Это объясняется тем, что макромолекула нативной ДНК построена по типу двух жестко и упорядоченно связанных цепей, и эти две цепи удерживаются вместе посредством специфических водородных связей, в которых участвуют все NH_2 -группы адениновых и NH_2 -группы цитозиновых остатков в положении 6 кольца ⁽¹²⁾. Более

нее свободной может оставаться лишь NH_2 -группа гуанина в положении, имеющая наиболее низкую величину pK_a' (2,75). Следовательно, при подкислении раствора нативной ДНК какая-либо ионизация может начаться лишь при $\text{pH} \sim 3$, так как остальные NH_2 -группы, имеющие более высокие K_a' (у аденина $\sim 3,5$; у цитозина $\sim 4,5$), заняты в водородных связях. Ионизация NH_2 -групп гуанина вызывает сильное отталкивание цепей друг от друга, приводя к разрыву водородных связей и как следствие — к интенсификации ультрафиолетового поглощения. Все освобождающиеся NH_2 -группы мгновенно ионизируются. Указанная картина показана рядом авторов (^{9, 10}).

Совершенно иную картину дает денатурированная ДНК в зависимости от pH . Здесь, как видно из рис. 1, интенсификация поглощения препарата начинается уже с $\text{pH} 4,0$ и идет более постепенно с понижением pH , достигая предельной величины уже при $\text{pH} 3,0$. Это говорит о параллелизме интенсификации поглощения с ионизацией NH_2 -групп цитозина и аденина. Денатурированная ДНК, в отличие от нативной, является совокупностью хаотически расположенных, беспорядочно скрученных цепей, образующих в нейтральной среде при достаточной ионной силе (например 0,1) случайные и неспецифические водородные связи между основаниями (¹¹). Известная доля NH_2 -групп остается свободной. Даже при небольшом под-

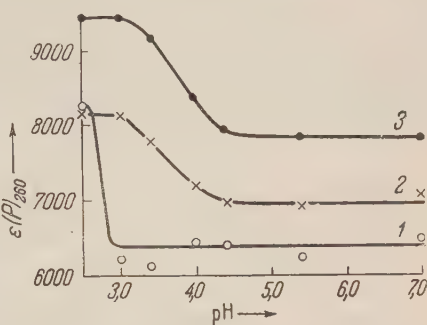


Рис. 1. Спектрофотометрическое титрование нуклеиновых кислот: зависимость величины $\epsilon(P)_{260}$ от pH раствора при постоянной ионной силе (0,1). 1 — нативная ДНК, 2 — денатурированная ДНК, 3 — нативная РНК

Таблица 1
Влияние 6 М мочевины на величину ультрафиолетового поглощения нуклеиновых кислот

Препарат	$\epsilon(P)_{260}$ в фосфатном буфере, $\mu = 0,1$	$\epsilon(P)_{260}$ в 6 М мочеvine, $\mu = 0,1$	Процент интенсификации
нативная ДНК	6500	6600	1,5
денатурированная ДНК	7060	7880	11,7
нативная РНК	7850	8900	13,3

кисления ионизация свободных NH_2 -групп (в первую очередь цитозина) усиливает отталкивание участков цепей, приводя к разрыву имеющихся водородных связей и появлению нового количества свободных NH_2 -групп, и т. д. Этот процесс обеспечивает относительную постепенность интенсификации ультрафиолетового поглощения у денатурированной ДНК при понижении pH . Представленная кривая для нативной РНК (рис. 1) обнаруживает полное ее подобие денатурированной ДНК при понижении pH . Точно так же интенсификация поглощения РНК идет параллельно ионизации NH_2 -групп аденина и цитозина. Это позволяет думать, что молекулы нативной РНК построены не по типу нативной ДНК, т. е. не представляют собой жестко спаренных цепей, связанных водородными связями; они скорее построены по типу денатурированной ДНК, т. е., вероятно, представляют собой беспорядочно скрученные одинарные цепи, где имеющиеся водородные связи возникают упорядоченно между участками цепи.

Для дальнейшего решения вопроса о водородных связях РНК мы применили 6 М мочевины, как агент, специфически разрывающий слабые водородные связи. Данные по изменению ультрафиолетового поглощения при действии 6М мочевины представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что жесткая структура упорядоченных водородных связей нативной ДНК не изменяется под действием 6 М мочевины при ком-

натной температуре, что полностью согласуется с литературными данными (7,13). Наоборот, денатурированная ДНК и нативная РНК обнаруживают значительную интенсификацию поглощения в 6 М мочеvine и в этом отношении ведут себя сходным образом. Этот факт опять-таки говорит о структурном сходстве нативной РНК с денатурированной, а не с нативной ДНК.

Относительно действия мочеvины на нативную РНК необходимо также отметить, что при обратном переводе ее в фосфатный буфер (путем осаждения из раствора мочеvины спиртом и перерастворения в буфере) наблюдается полная реверсия ультрафиолетового поглощения к исходному ($\epsilon(P)_{260} = 7800-7900$). Более того, обработанная мочеvиной РНК после удаления мочеvины обнаруживает в точности такую же кривую спектрофотометрического титрования (рис. 1), что и необработанная РНК. Это наводит на мысль

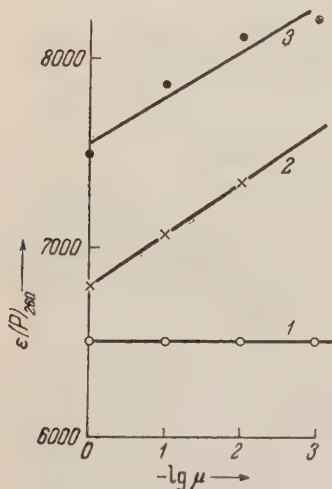


Рис. 2. Действие ионной силы на поглощение нуклеиновых кислот: зависимость величины $\epsilon(P)_{260}$ от ионной силы фосфатного буфера pH 7,2. 1—3 — то же, что на рис. 1

видно отличие нативной РНК от нативной ДНК и сходство ее с денатурированной ДНК. Так, поглощение нативной ДНК совершенно не зависит от изменения ионной силы раствора в пределах от 0,001 до 1. Наоборот, денатурированная ДНК, и нативная РНК обнаруживают заметное уменьшение поглощения с увеличением ионной силы. Указанные изменения мгновенно и полностью обратимы.

Уменьшение поглощения с увеличением ионной силы легко связать беспорядочно скрученной одноцепотчатой структурой полинуклеотида. Вследствие экранировки одноименно заряженных фосфатных групп полинуклеотида, происходящей при переходе к растворам с большой ионной силой, уменьшается отталкивание между участками цепей и появляется больше точек взаимодействия, а следовательно — образуется дополнительное количество водородных связей. Конечный эффект ионной силы определяется равновесием между электростатическим отталкиванием и неэлектростатическим взаимодействием внутри клубка.

Необходимо указать, что ионная сила раствора не оказывает никакого влияния на биологическую активность, инфекционность, вирусной РНК (3,15). Это значит, что изменения пространственной конфигурации и формы происходящие под влиянием ионной силы, не имеют значения для инфекционной активности РНК.

Таким образом, спектрофотометрическое поведение нативной РНК не обнаруживает сходства с поведением нативной ДНК и, наоборот, во всем

об отсутствии в нативной РНК вообще какой-либо специфической структуры водородных связей. Последнее заключение подтверждается тем фактом, что разрыв водородных связей нативной РНК с помощью мочеvины не сказывается на ее биологической активности — инфекционности (3,14). Видимо, нативная РНК представляет собой одинарную полинуклеотидную цепь, которая при помещении в растворы с достаточной ионной силой скручивается в беспорядочный клубок. Это скручивание усиливается взаимодействием отдельных участков путем образования водородных связей между ними. Разрыв этих вторично возникших и неспецифических водородных связей не влияет на активность РНК. При удалении мочеvины водородные связи снова возникают, видимо, столь же беспорядочно и неспецифически.

Для экспериментального подтверждения этого нами было проведено изучение влияния ионной силы на нативную РНК. Данные при спектрофотометрическом изучении представлены на рис. 2. Из этих данных опять-таки

подобно поведению денатурированной ДНК. Характер поведения нативной РНК и его сравнение с поведением денатурированной ДНК указывают на отсутствие в нативной РНК упорядоченной и специфической вторичной структуры (структуры водородных связей). Представленные спектрофотометрические данные приводят к заключению, что макромолекула нативной РНК построена не по типу двухцепоччатой жесткой структуры ДНК, а представляет собой, по всей вероятности, одинарную полинуклеотидную цепь — видимо, свертывающуюся в растворе в беспорядочный клубок, подчиняющийся всем закономерностям гибких полиэлектролитов, обратимо изменяющийся под действием различных условий без потери инфекционности.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
9 I 1959

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Gierer, G. Schramm, *Nature*, **177**, 702 (1956); *Zs. Naturforsch.* **11 b**, 138 (1956). ² H. Fraenkel-Conrat, B. Singer, R. C. Williams, *Biochim. et Biophys. Acta*, **25**, 87 (1957). ³ Л. П. Гаврилова, А. С. Спирин, *Биохимия*, **1**, № 3 (1959). ⁴ A. E. Mirsky, A. W. Pollister, *J. Gen. Physiol.*, **30**, 117 (1946). ⁵ K. S. Kirby, *Biochem. J.*, **66**, 495 (1957). ⁶ А. Н. Белозерский, И. Проскуряков, *Практическое руководство по биохимии растений*, М., 1951. ⁷ G. H. Beaven, E. R. Holiday, E. A. Johnson, *The Nucleic Acids*, N. Y., **55**, **1**, p. 493. ⁸ S. G. Laland, W. A. Lee, W. G. Overend, A. R. Peacocke, *Biochim. et Biophys. Acta*, **14**, 356 (1954). ⁹ E. L. Duggan, V. L. Stevens, B. W. Grunbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4859 (1957). ¹⁰ L. F. Cavalleri, M. Rosoff, B. H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5239 (1956). ¹¹ P. Ehrlich, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4251 (1958). ¹² D. O. Jordan, *The Nucleic Acids*, N. Y., 1955, **1** p. 447. ¹³ C. A. Thomas, *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 290 (1954); P. Doty, S. A. Rice, *Biochim. et Biophys. Acta*, **16**, 446 (1955). ¹⁴ F. C. Bawden, N. W. Pirie, *J. Gen. Microbiol.*, **17**, 80 (1957). ¹⁵ H. Boedtker, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

Б. Н. СТЕПАНЕНКО и Л. Н. БОБРОВА

К СРАВНИТЕЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ДЕЙСТВИЯ ZSC,
УТФ, УДФ и АТФ НА СОКРАЩЕНИЕ СЕРДЕЧНОЙ МЫШЦЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 XII 1958)

Как сообщалось ранее (^{1,2}), из дрожжевой ферментационной смеси из препарата дифосфата фруктозы нам удалось выделить вещество, в весьма малых концентрациях восстанавливающее функцию утомленной сердечной мышцы и условно названное, до установления строения, *Zymostimulator cordis*, сокращенно ZSC. Изучение химической природы этого вещества показало, что его структурными компонентами являются урацил, пентоза и фосфорная кислота, половина которой является кислотолabileй. Эти данные свидетельствовали о том, что ZSC является уридиновым производным — возможно, близким или тождественным УДФ. Для идентификации ZSC было необходимо провести как его дальнейшие химические исследования, так и сравнительное изучение действия на сердце ZSC и уридинполифосфатов. Вторая задача и явилась целью настоящей работы.

О действии на сердце ZSC мы уже сообщали (^{2,3}), указывая, что по величине биологической активности он близок АТФ, резко отличаясь, однако, характером действия: в отличие от АТФ, обладающего трехфазным действием (⁴), ZSC вызывает плавное увеличение амплитуды сердечных сокращений. О действии на сердце уридиновых коэнзимов данных в литературе мы обнаружить не смогли, тогда как вопрос этот, независимо от наших работ с ZSC, представляет несомненно большой самостоятельный интерес.

По-видимому, до настоящего времени проводились лишь работы по изучению действия уридиновых коэнзимов на миозин и упрощенные биологические системы. Так, сообщалось, что с актомиозином УТФ реагирует подобно АТФ (⁵) и что миозин гидролизует как АТФ, так и УТФ (⁶). Известно также, что УТФ и АТФ в эквимолекулярных концентрациях вызывают сокращение скелетной мышечной модели (⁷) и что УТФ подобно АТФ, в тех же молекулярных концентрациях, вызывает сокращение экстрагированных глицеринном волокном *m. psoas* кролика (⁸) и волокон миокарда (⁹). В упомянутых работах с применением упрощенных систем обращает на себя внимание обнаруженное исследователями сходство действия изучаемых нуклеотидполифосфатов. По-видимому, это обстоятельство было причиной того, что высказывалось мнение (⁹), что УТФ не обладает прямым действием, а при действии фермента типа нудики способствует ресинтезу АТФ, который уже и действует на биологический объект. При отсутствии заметных различий в действии нуклеотидполифосфатов в исследованиях на упрощенных системах можно было, однако, надеяться на то, что в опытах на более сложных системах различная химическая природа нуклеотидполифосфатов может проявиться какой-либо специфической действия. Таким образом, опыты с ZSC, УТФ, УДФ и АТФ на «цельном» изолированном сердце были оправданы как с точки зрения «биологической идентификации» ZSC, так и с точки зрения выявления возможной специфичности действия нуклеотидполифосфатов.

Получение и очистка препаратов. ZSC был выделен из препарата ДФФ (дифосфата фруктозы) (¹⁰), как было описано ранее (¹) путем адсорбции на угле, элюции, фракционирования бариевых солей последующей хроматографической очистки.

Очистка ZSC проводилась путем последовательного хроматографирования вначале в системе изомасляная кислота — n -NH₄OH — 0,1 М версен (00:60:1,6)⁽¹¹⁾, а затем в растворе уксуснокислоаммониевый буфер pH 3,8 — этанол (3:7,5)⁽¹²⁾.

УТФ мы применяли продажный, фирмы Nutritional Biochemical Corporation. Препарат очищался при помощи хроматографии на бумаге в системе изомасляная кислота — NH₄OH — 0,1 М версен. В препаратах хроматографически обнаруживался УДФ (извлечения соответствующих пятен, как же как и пятен УТФ, были испытаны на сердце, подобно другим препаратам УДФ).

УДФ в гораздо более значительных количествах был получен по Лейуару с сотр.⁽¹³⁾ и очищен при помощи хроматографии на бумаге. Растворы наносились на бумагу в виде полос. После хроматографирования в системе изомасляная кислота — NH₄OH — версен полосы, содержащие УДФ, определялись по метчику — препарату УДФ, очищенному на ионообменных молах*. Содержащие УДФ полосы вырезались, и вещество подвергалось повторному хроматографированию в растворе уксуснокислоаммониевый буфер pH 3,8—этанол (3:7,5). Хроматографирование в первой системе растворителей дает возможность освободиться от присутствующих в смеси дениновых нуклеотидов, хроматографирование во второй системе — от ураниновых нуклеотидов.

Полученный описанным образом препарат УДФ подвергался анализу. Он содержал на 1 μ моль урацила 0,82 μ моля пентозы и 2,02 μ моля фосфата, из которого 1,01 μ моля была кислотолабильной.

АТФ мы применяли продажный (кристаллический), который мы очищали хроматографически на бумаге различным образом в системе растворителей изомасляная кислота — NH₄OH—версен и в системе n -пропанол—25% иммиак—вода (60:30:10)⁽¹⁴⁾. При хроматографировании во второй системе, как и в работе Т. В. Венкстерн и А. А. Баева⁽¹⁴⁾, к указанной системе вначале добавлялся версен, и первые 48 час. разделение шло в его присутствии; в последующие 48 час. версен исключался, и это вещество, не безразличное для сердечной мышцы, вымывалось из бумаги.

Растворы ZSC, УТФ, УДФ и АТФ получались путем извлечения водой вырезанных с хроматограмм и измельченных полос. Такие растворы кроме названных соединений не содержали никаких веществ, которые могли быть занесены с растворителями при хроматографировании и смогли бы оказать действие на сердце. В этом мы убеждались на основании контрольных опытов, в которых испытывались на сердце извлечения из других мест хроматограмм, не содержащих пятен.

Концентрация веществ в извлечениях из полос хроматограмм определялась по оптической плотности растворов (при помощи спектрофотометра СФ-4) с учетом соответствующих коэффициентов молярной экстинкции при pH 2 для уридиновых и адениновых коэнзимов.

Методика биологических испытаний. Перед опытами растворы испытываемых веществ разводились рингеровским раствором до достижения нужных концентраций. Испытания проводились на изолированном сердце лягушки *Rana temporaria* (по Штраубу), предварительно истощенном работой на рингеровском растворе во влажной камере при температуре 3—5° в течение 1—2 суток. Регистрация работы сердца проводилась рычажным методом на электрокимографе. После записи сокращений утомленного сердца в канюлю, вставленную в желудочек сердца, вводился испытываемый раствор в количестве 1 мл. Действие веществ на сердце оценивалось по изменению величины амплитуды сердечных сокращений. Для исключения возможных индивидуальных колебаний мы обычно

* Выражаем благодарность за предоставление метчиков: Р. Н. Этингф за импортный препарат УТФ и сотрудникам нашей лаборатории А. В. Котельниковой и Е. Л. Доведовой за препарат УДФ и АТФ.

испытывали на каждом сердце несколько веществ (после соответствующего отмывания).

Результаты. Как это наблюдалось и ранее (^{1,2}), ZSC в концентрации 10^{-5} вызывает сильное увеличение амплитуды сокращений сердца

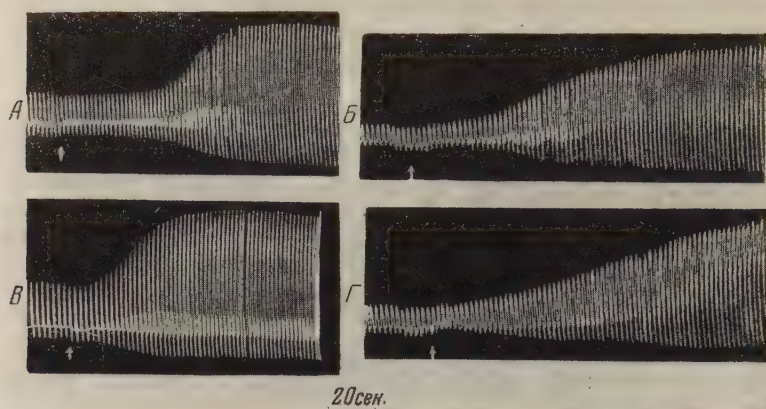


Рис. 1. Действие на утомленное сердце лягушки (А и Б) и УДФ (В и Г). Концентрация ZSC: А и В 10^{-5} , Б и Г— 10^{-6} . Стрелка обозначает момент смены рингеровского раствора на раствор испытуемого вещества

(рис. 1А). Оказалось, что это вещество весьма активно и в меньших концентрациях — например, 10^{-6} (рис. 1Б). Обращает на себя внимание характер действия ZSC: оно действует не тотчас после введения, и амплитуда

сокращений сердца возрастает очень плавно. Совершенно в таких же концентрациях и так же по характеру действует УДФ (рис. 1В и Г).

Аналогично ZSC и УДФ действует также и УТФ. В концентрациях 10^{-6} УТФ подобно, УДФ и ZSC, обычно дает такое же плавное увеличение амплитуды сердечных сокращений (рис. 2Б). Однако иногда при этой концентрации и несколько чаще при более высокой концентрации (10^{-5}) УТФ дает немного иную картину: после постепенного увеличения амплитуды сердечных сокращений] следует уменьшение скорости нарастания амплитуды (рис. 2 Б) или даже небольшое уменьшение амплитуды, затем амплитуда сокращения вновь увеличивается (рис. 2 А и В). При этом, однако, при действии УТФ амплитуда сокращения всегда изменяется плавно и, что особенно важно, никогда не бывает меньше исходной (до введения препарата).

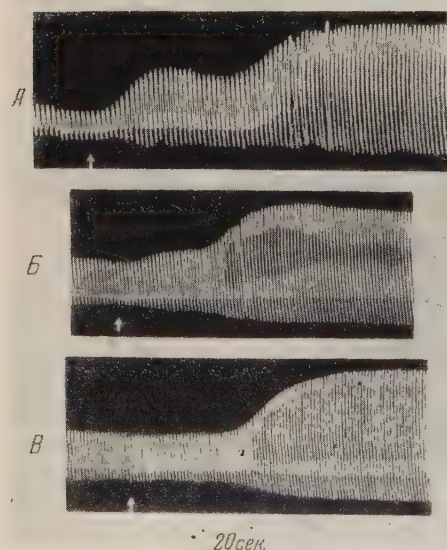


Рис. 2. Действие на утомленное сердце лягушки УТФ в концентрациях 10^{-5} (А и В) и 10^{-6} (Б)

Хотя действие АТФ изучалось весьма тщательно, повторение опыта с АТФ в данной работе было необходимо для сравнения на одних и тех же сердцах хроматографически чистых препаратов.

В опытах с АТФ при различных концентрациях (10^{-5} — 10^{-6}) мы, как правило, наблюдали уже известный в литературе характерный трехфазный эффект: очень быстрое увеличение амплитуды сокращений сердца, наблюдаемое почти тотчас после введения; затем уменьшение амплитуды, достигающее при этом меньших величин, чем исходные; наконец, вторичное постепенное увеличение амплитуды, (рис. 3А).

При меньших концентрациях (10^{-6} и менее) в опытах с АТФ мы иногда (в небольшом числе опытов) видели отсутствие второй фазы — резкого уменьшения сокращений сердца с уменьшением амплитуды менее исходной (рис. 3 Б), однако во всех случаях наблюдалось уменьшение амплитуды после пика — кратковременного увеличения амплитуды, наблюдаемого тотчас после введения препарата. При очень малых (пороговых) дозах в опытах с АТФ действие состояло только в появлении упомянутого быстро исчезающего пика, с быстрым снижением амплитуды до исходной, тогда как в опытах с уридиновыми стимуляторами при пороговых дозах мы всегда наблюдали плавное (хотя иногда и небольшое) увеличение амплитуды без пика.

Изложенные результаты могут рассматриваться лишь как предварительные: механизм действия нуклеотидполифосфатов должен подвергнуться в дальнейшем более глубокому исследованию с участием физиологов и фармакологов — специалистов в области деятельности сердца.

Однако результаты настоящей работы все же свидетельствуют о большой близости действия ZSC и уридинполифосфатов, особенно УДФ; вместе с тем устанавливается резко отличный (описанный выше), характер действия уридинполифосфатов и АТФ, заключающийся, прежде всего, в однофазном действии уридинполифосфатов (ZSC, УДФ и УТФ) и трехфазном — АТФ (при одинаковых указанных выше концентрациях). Столь ярко выраженная специфичность действия свидетельствует о том, что при работе, по крайней мере, на таком объекте, как изолированное сердце лягушки, вряд ли можно объяснить действие уридиновых коэнзимов их превращением в адениновые.

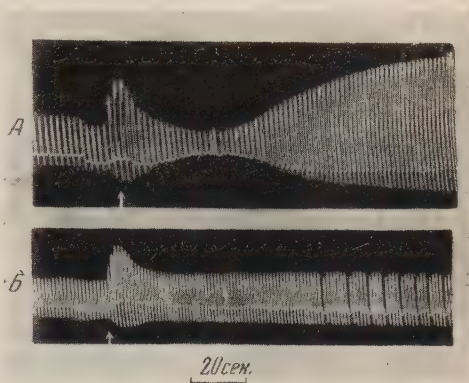


Рис. 3. Действие на утомленное сердце лягушки АТФ в концентрациях 10^{-5} А и 10^{-6} Б.

Лаборатория физиологической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Степаненко, Л. Н. Боброва, ДАН, 119, 547 (1958). ² Б. Н. Степаненко, Л. Н. Боброва, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 597 (1958).
- ³ Б. Н. Степаненко, Л. Н. Боброва, Тр. конф. по проблеме «Фосфорирование и функция», Л. (в печати). ⁴ Г. А. Ерзина, Бюлл. эксп. биол., 32, 120 (1951).
- ⁵ W. Hasselbach, Biochim. et Biophys. Acta, 20, 355 (1956).
- ⁶ F. W. Kielly, H. M. Kalckar, L. B. Bradley, J. Biol. Chem., 219, 95 (1956).
- ⁷ K. E. Ranney, Am. J. Physiol., 178, 517 (1954).
- ⁸ K. E. Ranney, Gerat. Proc., 14, 118 (1955).
- ⁹ K. E. Ranney, Am. J. Physiol., 183, 197 (1955).
- ¹⁰ Б. Н. Степаненко, Л. Н. Боброва, Биохимия, 22, 1019 (1957).
- ¹¹ H. Krebs, H. M. S. Biochim. et Biophys. Acta, 12, 172 (1953).
- ¹² A. C. Paladini, L. F. Leloir, Biochem. J., 51, 426 (1952).
- ¹³ R. Caputto, L. F. Leloir, C. E. Carlini, A. C. Paladini, J. Biol. Chem., 184, 333 (1950).
- ¹⁴ Т. В. Венкстерн, А. Баев, Биохимия, 22, 1043 (1957).

Академик АН АрмССР М. А. ТЕР-КАРАПЕТЯН и А. М. ОГАНДЖАНИЯ

РАСТВОРИМЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ СОДЕРЖИМОГО РУБЦА И СЫЧУГА ЖВАЧНЫХ ЖИВОТНЫХ

Превращение питательных веществ в многокамерном желудке жвачных животных является одним из важнейших и одновременно наиболее неясных этапов пищеварения (¹⁻⁴).

В последние годы было доказано наличие свободных аминокислот, также биосинтез и распад некоторых из них в рубце жвачных животных (овца, коза, корова и т. д.) (^{2,5}). Однако биохимический механизм превращения азотсодержащих соединений, в частности аминокислот и белков в рубце остается еще мало выясненным. Особенно недостаточно исследован аминокислотный состав и возможность конденсации аминокислот в сод^ежимом преджелудков и сычуга, этапы биосинтеза незаменимых аминокислот и т. д. (^{3,4}).

Настоящая работа посвящена изучению распределения сухих веществ общего и белкового азота между жидкой (сок) и твердой частями содержимого рубца и сычуга овцы и изучению первичных превращений растворимых аминокислот и белков корма в рубце и сычуге в разные промежутки времени после скармливания.

Работа проводилась по следующей методике. Пробы из рубца и сычуга отбирались через хронические фистулы, в разные времена суток. Первая проба отбиралась в 9 час. утра (натощак), затем животному давался корм, и последующие пробы отбирались в 12, 15 и 19 час. Овца кормилась люцерновым сеном хорошего качества в количестве 1 кг в сутки в отдельную дачу, а вода давалась вволю.

Отобранные пробы суперцентрифугировались (14 000 об/мин). Полученный прозрачный сок, лишенный клеточных структур, и остаток вместе с микробными фаунами и бактериями, который обрабатывался ацетоном и высушивался при 70°.

Для извлечения растворимых аминокислот и белков корма он был экстрагирован соевым раствором, применяемым в модельных опытах по изучению *in vitro* процессов превращения в рубце (⁶). Состав раствора следующий: NaHCO_3 9,8 г; $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 9,3 г; KCl 0,57 г; CaCl_2 0,04 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,12 г; вода — до литра. При экстракции корма гидро модуль ^{объем растн} _{вес корма} приблизительно приравнялся к предварительно определенному на гидро модулю содержимого рубца. После экстракции смесь суперцентрифугировалась, получались совершенно прозрачный центрифугат и остаток корма, которые исследовались наподобие содержимого рубца и сычуга.

Нами были проведены следующие анализы: определения сухих веществ общего, белкового и небелкового азота в соке и в твердой части содержимого рубца, сычуга и сена и хроматографическая идентификация свободных аминокислот в соке содержимого рубца, сычуга и сена (до гидролиза суммы свободных и связанных аминокислот (после гидролиза в 20% HCl)).

Хроматографирование проводилось одномерным нисходящим способом. Растворителем служила смесь бутанол — уксусная кислота — вода в отношении 4 : 1 : 5. На хроматографическую бумагу были нанесены заранее рассчитанные объемы проб, содержащие $60 \pm 10 \gamma$ азота. Для лучшего разделения

ия пятен проводилось четырехкратное распределение. Хроматограммы проявлялись нингидрином.

Распределение сухих веществ и азотистых соединений между соком и твердой частью содержимого рубца и сычуга. В табл. 1 приводятся результаты распределения сухих веществ, общего и белкового азота в соке и в твердой части содержимого рубца, сычуга, а также в экстракте и остатке сена.

Таблица 1

Пробы	Сухие вещества (в %)		б/а	Азотистые фракции (в % к абс. сух. вещ. всего содержимого)			г/г	д/г
	во всем содержимом (а)	в соке (б)		общий азот во всем содержимом (в)	общий азот в соке (г)	белковый азот в соке (д)		
Рубец								
2 час.	9	2,35	26,1	2,73	0,63	0,22	23	35
5 час.	8,5	2,06	24,2	2,35	0,59	0,39	24	70
9 час.	9	2,34	26,0	2,49	0,68	0,32	27	47
9 час.	10	1,73	17,3	2,20	0,40	0,26	18	65
Сычуг								
2 час.	5	1,90	38,0	1,94	1,26	0,40	65	32
5 час.	6	1,92	32,0	1,62	0,99	0,63	61	64
9 час.	6,5	2,13	32,8	1,66	0,69	0,60	41	87
9 час.	5	2,45	49,0	4,28	2,68	1,31	63	49
Сено	90	1,07	1,2	1,59	0,50	1,06	31	12

Полученные данные показывают следующее: отношение переходящих сок веществ к сухим веществам всего содержимого в течение суток колеблется в рубце от 17,3 до 26,1%, в сычуге же оно повышается по сравнению рубцом и в течение суток колеблется от 32 до 49%. Процентное содержание общего азота, рассчитанное на сухое вещество, в рубцовом содержимом больше, чем в сене,— по всей вероятности, в результате огщепления от сена некоторой части неазотистых соединений (в частности углеводов), в процессе переваривания. В процессе же дальнейшего переваривания рубцового содержимого, т. е. в сычуге, содержание общего азота определенно падает (кроме образца, отобранного натощак).

Процентное содержание белкового азота, рассчитанное на сухое вещество содержимого, как и соотношение белковый азот : общий азот в соке рубца значительно выше, чем в экстракте сена. Эти наблюдения могут быть истолкованы переходом белков корма в сок содержимого рубца и сычуга и синтезом белковых молекул из свободных аминокислот сока.

Аминокислотный состав сока содержимого рубца и экстракта сена. Результаты хроматографирования экстракта сена и сока содержимого рубца до и после гидролиза приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Полученные данные показывают следующее. В экстракте сена до гидролиза проявлено 13 пятен аминокислот с нечеткими контурами. R_f проявленных пятен не всегда совпадают с таковыми свидетелей, что может быть результатом коллоидного состояния экстракта, возможно вследствие наличия простых белковоподобных молекул (пептиды и т. п.). В соке содержимого рубца после скармливания проявлено 12 пятен, а в пробе, отобранной натощак, проявлены только следы гистидина, аргинина, глютаминовой кислоты, пролина и валина — метионина.

Совершенно иную картину представляют хроматограммы экстракта сена и сока содержимого рубца после гидролиза. В гидролизате экстракта сена

Таблица

№ пятна	Цвет пятна	R_f	Идентификация	Площадь пятна, мм ² *					
				до гидролиза				после гидролиза	
				сок рубца				сок рубца	
				сено	12 час.	19 час.	9 час.	сено	12 час.
1	Фиолетовый	0,05	Цистин (цистеин)	30	сл.	—	—	110	170
2	Светло-фиолетовый	0,09	Лизин	60	сл.	—	—	75	55
3	Темно-фиолетовый	0,11	Гистидин	60	50	—	сл.	130	110
4	Темно-лиловый	0,15	Аргинин	140	сл.	—	сл.	180	160
5	Темно-лиловый	0,17	Не идентифицировано	—	сл.	—	—	140	150
6	Красный	0,18	» »	—	—	—	—	—	50
7	Фиолетовый, в середине лиловый	0,21	Аспарагиновая кислота + глицин + серин	630	100	—	—	950	1050
8	Фиолетовый	0,27	Не идентифицировано	140	60	—	сл.	100	110
9	Фиолетовый	0,30	Глутаминовая кислота	900	250	60	сл.	400	800
10	Лиловый	0,38	Аланин	—	—	—	—	250	850
11	Желтый	0,43	Пролин	270	100	40	сл.	120	—
12	Фиолетовый с лиловым оттенком	0,48	Тирозин	120	60	—	—	100	100
13	Фиолетовый	0,53	Триптофан	—	13	—	—	—	175
14	Лиловый	0,62	Валин — метионин	120	—	сл.	сл.	250	250
15	Фиолетовый	0,74	Фенилаланин	70	—	—	—	150	250
16	Розовый	0,76	Не идентифицировано	—	—	—	—	55	—
17	Желтый с зеленым оттенком	0,78	» »	—	—	—	—	100	100
18	Лиловый	0,80	Лейцин	120	60	—	—	75	350

* Площади пятен аминокислот-свидетелей указаны в табл. 3.

проявлено 16 пятен с четкими контурами, а R_f проявленных пятен в этих случаях совпадают с таковыми свидетелей. В гидролизате сока содержимого рубца после скормливания проявлено 18 пятен, а в пробе, отобранной с натошак, 15 пятен.

Выявлены определенные качественные расхождения между аминокислотным составом экстракта сена и сока содержимого рубца до и после скормливания. Так, по сравнению с экстрактом сена в соке содержимого рубца за 12 час. содержится больше глутаминовой кислоты, аланина, группы валин—метионин и меньше аргинина и пролина. В соке же за 9 час. по сравнению с 12-часовой пробой меньше глутаминовой кислоты, валина—метионина и лейцина.

Все эти данные показывают глубокую перестройку аминокислотного состава корма в рубце в сторону синтеза сложных молекул.

Аминокислотный состав сока содержимого сычуга. Результаты хроматографирования сока содержимого сычуга до и после гидролиза приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Полученные данные показывают следующее. В соке содержимого сычуга до гидролиза проявлено только несколько пятен аминокислот или коротких полипептидных цепей с неопределенными контурами и длинные, плохо разграниченные пятна, вероятно, других соединений, дающих с нингидрином цветную реакцию.

Совершенно иную картину представляют хроматограммы сока содержимого сычуга после гидролиза. Так, в соке содержимого сычуга после скормливания проявлено 19 пятен с четко разграниченными контурами, а в соке отобранном с натошак,— 16 пятен.

Сок содержимого сычуга после скормливания по своему аминокислотному составу отличается от сока, отобранного с натошак. Так, в первом случае содержится больше цистина (цистеина), аргинина, аспарагиновой кислоты—

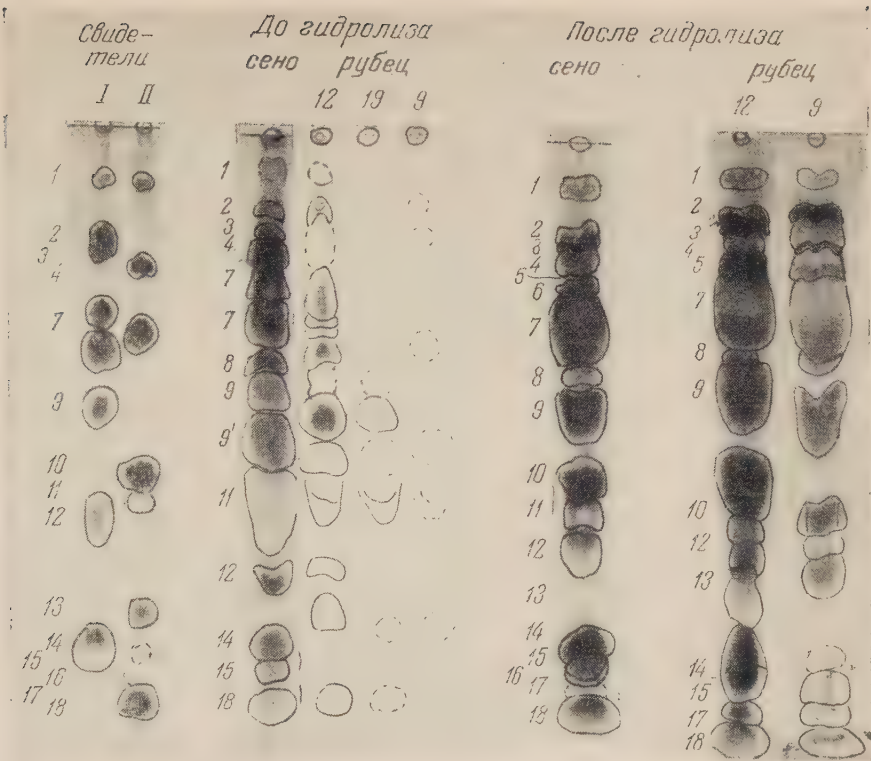


Рис. 1

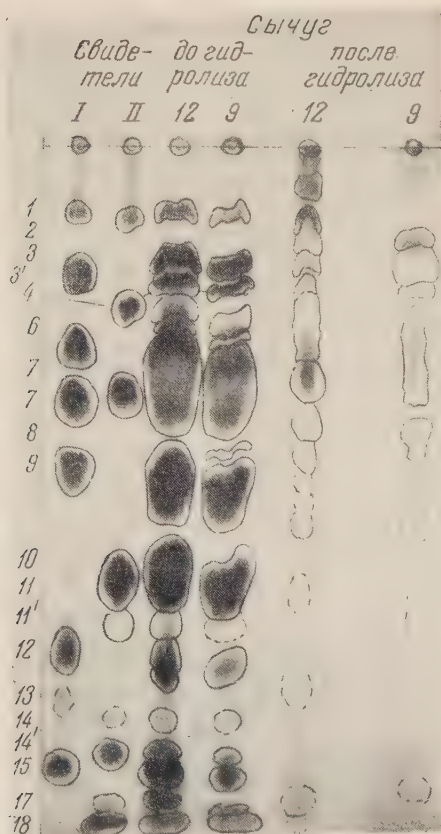


Рис. 2

Таблица 3

Цвет пятна	R_f	Идентификация	Площадь пятна, мм ²					
			смеси свидетелей**		сок сычуга			
					до гидролиза		после гидролиза	
			1	11	12 час.	9 час.	12 час.	9 час.
Фиолетовый	0,03	Не идентифицировано	—	—	100	—	—	—
Фиолетовый	0,05	Цистин (цистеин)	75	80	40	—	120	90
Светло-фиолетовый	0,09	Лизин	120	—	100	85	120	—
Темно-фиолетовый	0,11	Гистидин	75	—	55	275	120	160
Оранжевый	0,11	Аспарагин	—	—	—	—	120	—
Темно-лиловый	0,15	Аргинин	—	160	50	75	100	90
Светло-лиловый	0,16	Не идентифицировано	—	—	—	—	175	200
Светло-лиловый	0,17	То же	—	—	370	400	110	100
Фиолетовый, в середине ли- ловый	0,21	Аспарагин. кислота + + глицин + серин	725	—	150	—	1200	1100
Фиолетовый	0,27	Не идентифицировано	—	—	85	—	—	60
Фиолетовый	0,30	Глютаминовая кислота	220	—	25	—	800	575
Лиловый	0,38	Аланин	—	375	100	125	700	550
Желтый	0,43	Пролин	—	100	—	—	110	50
Розовый	0,46	Не идентифицировано	—	—	—	—	130	—
Фиолетовый с лиловым от- тенком	0,48	Тирозин	115	—	сл.	—	50	150
Фиолетовый	0,53	Триптофан	60	—	—	—	сл.	сл.
Лиловый	0,59	Метионин	—	100	—	—	100	40
Темно-лиловый	0,60	Волин	125	—	—	—	150	90
Фиолетовый	0,74	Фенилаланин	—	70	—	—	70	—
Желтый	0,78	Не идентифицировано	—	—	—	—	40	50
Лиловый	0,80	Лейцин	—	120	—	—	140	120

* Нумерация пятен та же, что в табл. 2.

** В смесях свидетелей содержится по 12 γ аминокислот.

цина — серина, аланина, валина, метионина. В соке, отобранном наток, совершенно отсутствуют лизин, аспарагин и фенилаланин.

Вышеприведенные результаты показывают, что в соках содержимого рубца, сычуга и в экстракте сена наряду со свободными аминокислотамиержатся и продукты их конденсации (полипептиды или белки), проявляющиеся на хроматограммах только после кислотного гидролиза.

Увеличение свободных аминокислот в соке содержимого рубца после рмливания и их уменьшение в течение суток позволяет нам выдвигатьотезу о синтезе полипептидных или даже малых белковых молекул вбце овцы за счет свободных или легко расщепляющихся аминокислотма. Наличие нечетко разграниченных пятен в соке содержимого сычугагидролиза можно объяснить на основании известных положений о желу-ном пищеварении, заключающемся в расщеплении белков в низкомолекулярные соединения, в частности в полипептиды. Кислотный же гидролизщепляет полипептидные цепи на свободные аминокислоты.

Полученные нами результаты разных фракций азота отражают коли-гвенную, а хроматография — качественную сторону синтеза белковсвободных аминокислот в рубце жвачных и их расщепления в сычуге.

Научно-исследовательский институт
животноводства и ветеринарии
МСХ Армянской ССР

Поступило
20 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ш и б л и х, в кн. Руководство по кормлению сельскохозяйственных животных, 1937, стр. 341; Р. З е й ф е р т, там же, 3, 1937, стр. 82. ² J. Loosli, H. Wilms et al., Science, 110, 144 (1949). ³ Г. Б о н д а р е н к о, Т. Ч е р н и к, Усп. биол., 42, 229 (1956). ⁴ M. Chalmers, R. Syngе, Adv. Protein Chem., 9, 93 (1954). ⁵ J. Blaisot, P. Raynaud, C. R., 244, 803 (1957). ⁶ E. I. McDou-1, Biochem. J., 43, 99 (1948).

К. С. МИРОЛЮБОВ

ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РАСТЕНИЯ ЯЧМЕНЯ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОХОЖДЕНИЯ СТАДИЙ РАЗВИТИЯ
ПРИ УКОРОЧЕННОМ ДНЕ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 7 XII 1958)

Жизнедеятельность растительного организма в природных условиях зависит от получаемой солнечной энергии, которая ограничена в условиях укороченного дня или преобладания сплошной облачности. Работами кафедры агрохимии Ленинградского сельскохозяйственного института в 1954 г. было показано ⁽³⁾, что недостаточный приток солнечной энергии может быть до некоторой степени возмещен применением радиоактивных излучений. Радиоактивные вещества, внесенные в почву под ячмень, ускорили его рост, колошение и созревание, вызвали усиление фотосинтеза и дыхания и повышение урожая сухой массы и зерна. Наибольший эффект от применения радиоактивных веществ был получен в условиях укороченного, часового, дня, создаваемого в течение всего вегетационного периода.

В связи с этими данными возник вопрос о действии радиоактивных веществ на растения в течение вегетационного периода — по фазам роста и стадиям развития. Насколько нам известно, в литературе этот вопрос освещен.

Нами был поставлен вегетационный опыт с ячменем (сорт Винер) методом почвенной культуры при внесении в почву хлористого радия (Ra^{226}) и сланцевой муки, обладающей радиоактивными свойствами ⁽¹⁾. Растения выращивались в сосудах Кирсанова (15 растений на сосуд), вмещающих по 6,75 кг почвы. В качестве фона были внесены следующие удобрения: N 0,75 г, P_2O_5 0,75 г и K_2O 0,5 г на каждый сосуд в форме NH_4NO_3 , Na_2HPO_4 и KCl , соответственно. Одновременно вносились и радиоактивные вещества.

С х е м а о п ы т а: I группа растений — на естественном дне, II группа — на укороченном, 10-часовом, дне все время, III — на 10-часовом дне в течение 25 дней от всходов, а затем на естественном дне, IV — в течение 25 дней от всходов на естественном дне, а затем на 10-часовом.

В каждой группе растений было три варианта: 1) контроль (без радиоактивных веществ); 2) сланцевая мука в дозе 15 г на сосуд, 3) радий в дозе $7,5 \cdot 10^{-10}$ Си на сосуд. Повторность — шестикратная. Сокращение дня производилось накрыванием растений фанерными кабинами в 18 час. и снятием их в 8 час.

Посев был начат 20 VI. Всходы появились 25 VI. Уже 26 VI растения II и III групп были переведены на укороченный день.

В зависимости от периода жизни растения, на который пришелся режим укороченного дня, и от продолжительности его применения, растения разных групп проходили стадийное развитие по-разному, что видно из данных табл. 1.

Из табл. 1 видно, что растения I, III и IV групп выколосились. При этом во всех указанных группах наблюдается ускорение колошения растений.

Таблица 1

Время колошения и число выколосившихся стеблей (среднее на сосуд) для растений ячменя, содержащихся на разном световом дне

Группа растений	Сроки применения укороч. светового дня	Вариант	29 VII	1 VIII	2 VIII	5 VIII	16 VIII
I	Без укорочения	1-й	12,8	—	36,5	—	—
		2-й	15,7	—	40,5	—	—
		3-й	15,2	—	39,7	—	—
II	С начала до конца опыта	1-й	—	—	—	—	—
		2-й	—	—	—	—	—
		3-й	—	—	—	—	—
III	С начала опыта (26 VI) по 21 VII	1-й	—	—	—	—	2,4
		2-й	—	—	—	—	4,6
		3-й	—	—	—	—	2,3
IV	С 21 VII до конца опыта	1-й	—	14,2	—	32,5	—
		2-й	—	12,2	—	34,2	—
		3-й	—	13,7	—	34,5	—

в вариантах 2-м и 3-м, т. е. со сланцевой мукой и радием, по сравнению с контролем.

Растения II группы, находившиеся все время на укороченном дне, не выколосились. Этот факт указывает на то, что стадийное развитие растений этой группы не пошло дальше световой стадии.

Растения III группы, хотя и находились в условиях сокращенного дня в течение меньшего срока, все же ко времени перевода их на естественный день никак не могли пройти полностью световую стадию. Продолжительность первой стадии развития ячменя Винер равна всего 5—10 дням⁽²⁾; вместе с тем при соответствующих условиях прохождение растениями этого сорта второй стадии развития с последующим выколашиванием возможно даже на 9-часовом дне⁽³⁾,— отсюда вытекает, что растения III группы за период нахождения на укороченном, 10-часовом, дне прошли значительную часть световой стадии.

У растений IV группы колошение задержалось лишь на два дня по сравнению с растениями I группы. Это указывает на то, что у растений IV группы ко времени перевода их на укороченный день было почти завершено прохождение световой стадии.

Реакция растений разных групп, находившихся в различном стадийном состоянии в условиях укороченного дня, на радиоактивное излучение своеобразна. Это видно из данных, приведенных в табл. 2: наибольшая реакция на радиоактивные вещества, выразившаяся в повышении урожая сухой массы на 20,1—21,0% и зерна на 15,2—18,4% по сравнению с контролем, проявилась у растений III группы, находившихся на укороченном дне в период прохождения световой стадии. Отмеченное положительное влияние радиоактивных веществ на растения при недостаточной длине дня в период прохождения световой стадии проявилось в последующий период, с переходом в репродуктивную фазу — колошение.

Растения II группы, находившиеся все время в условиях укороченного дня и лишенные возможности перехода к репродуктивной фазе — колошению, не проявили положительной реакции на радиоактивные вещества, не повысили урожая сухой массы.

У растений IV группы, находившихся на укороченном дне после прохождения световой стадии, реакция на радиоактивные вещества проявилась в значительно меньшей мере, чем у растений III группы. Повышение урожая сухой массы и зерна от радиоактивных веществ не превышает у них 10,0—0,9% по сравнению с контрольными растениями.

Урожай растений ячменя, содержащихся на разном световом дне
(среднее из 6 повторностей)

Группа растений	Сроки примен. укороч. светового дня	Вариант	Урожай возд.-сух. массы		Урожай зерна		Число зерен на сосуд	Вес 1000 зерен г
			г на сосуд	%	г на сосуд	%		
I	Без укорочения	1-й	61,46	100,0	28,51	100,0	601	47,4
		2-й	60,82	99,0	27,6	96,8	590	46,8
		3-й	60,94	99,2	27,39	96,1	580	47,2
			$\sigma = 4,55$ $m = 1,86$ $m_D = 2,62$	$P = 3,03$	$\sigma = 2,9$ $m = 1,19$ $m_D = 1,68$	$P = 4,27$		
II	С начала до конца опыта	1-й	30,16	100,0	—	—	—	—
		2-й	30,03	100,0	—	—	—	—
		3-й	30,81	102,2	—	—	—	—
			$\sigma = 4,92$ $m = 2,01$ $m_D = 2,83$	$P = 6,63$				
III	С начала опыта (26 VI) до 21 VII	1-й	56,19	100,0	13,88	100,0	599	25,28
		2-й	67,47	120,1	16,43	118,4	593	27,7
		3-й	67,98	121,0	15,99	115,2	615	25,9
			$\sigma = 6,19$ $m = 2,57$ $m_D = 3,62$	$P = 4,02$	$\sigma = 2,24$ $m = 1,0$ $m_D = 1,41$	$P = 6,49$		
IV	С 21 VII до конца опыта	1-й	50,35	100,0	19,99	100,0	565	35,3
		2-й	53,34	105,9	19,52	97,6	501	38,9
		3-й	55,41	110,0	22,18	110,9	601	36,9
			$\sigma = 2,92$ $m = 1,19$ $m_D = 1,68$	$P = 2,24$	$\sigma = 1,71$ $m = 0,7$ $m_D = 0,99$	$P = 3,4$		

Из вышеизложенного можно сделать заключение, что радиоактивные вещества оказывают свое положительное влияние на растительный организм при укороченном дне, главным образом в период прохождения световой стадии. Указанное положительное влияние проявляется только с переходом растений к репродуктивной фазе — быстрому росту и колошению. После прохождения световой стадии растения, находясь в условиях укороченного дня, реагируют на радиоактивные вещества значительно слабее.

Ленинградский сельскохозяйственный институт

Поступило
10 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Жежелъ, Зап. Ленингр. сельскохоз. инст., 11, 192 (1956). ² Ф. М. Куперман, Этапы формирования органов плодоношения злаков, М., 1955. ³ К. С. Миролубов, Зап. Ленингр. сельскохоз. инст., 11, 235 (1956).

Н. Н. ВОРОНЦОВ и Н. Н. ГУРТОВОЙ

**СТРОЕНИЕ СРЕДНЕБРЮШНОЙ ЖЕЛЕЗЫ НАСТОЯЩИХ ХОМЯКОВ
(CRICETINI—CRICETINAE—RODENTIA—MAMMALIA)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 10 XII 1958)

У настоящих хомяков посреди брюха имеется особая железа, до настоящего времени никем еще не описанная. Лишь Ричмонд и Росланд⁽⁹⁾ упоминают о существовании среднебрюшной железы (без описания строения) североамериканских мышеобразных хомячков *Peromyscus Glog.* Имеется указание о существовании секретирующего образования на брюшке у *Cricetulus eversmanni Brandt*⁽⁴⁾.

Многим грызунам свойственны кожные железы специального назначения, однако распространение этих желез в различных группах и их функция слабо изучены. Для полевок (*Arvicola Lacépède*, *Microtus Schrank*, *Reithrodontomys Baird*, *Lagurus Gloger*) и хомяков (*Cricetus Leske*, *Mesocricetus Ehr.*) описаны^(5,7) сильно развитые боковые железы (*glandulae laterales*); у песчанок (*Meriones Illig.*, *Gerbillus Desm.*) отмечены железистые плакоды, расположенные близ хвоста (*glandulae supracaudales*). Боковые железы хомяка *Mesocricetus auratus Waterh.*, изученные Липовым⁽⁷⁾, состоят из железистой плакоды, при этом отдельные ароматические железы происходят от желез волосяных лукович. Боковые железы *Cricetinae* и *Microtinae* гомологичны кожным железам специального назначения *Soricidae*^(6,7).

Среднебрюшная железа (*glandula abdominalis*) расположена на осевой линии тела впереди пупка (рис. 1). Снаружи она имеет вид небольшого щелевидного углубления, окруженного подковообразным валиком, причем открытая часть подковы направлена вперед. Густой жиловидный секрет может почти полностью закрывать щель. Латеральные стороны валика покрыты шерстью, неотличимой от волосяного покрова тела. Медиальные стороны и дно щели покрывают особые короткие волоски. Их нижняя часть, сидящая непосредственно в толще железы, — тонкая, округлая в поперечном сечении;

верхняя, наружная, составляющая половину всей длины волоса, — уплощенная и широкая, заполнена бурым пигментом. Наиболее густо волосы растут на дне щели, к краям количество их уменьшается, и по медиальным поверхностям валиков они располагаются на большом расстоянии друг от друга. Эти волосы направлены к центру железы так, что волоски противоположных краев валика своими верхушками налегают друг на друга.

Основная масса железистых клеток располагается ниже уровня поверхности кожи, поэтому представленная снаружи лишь небольшими валиками

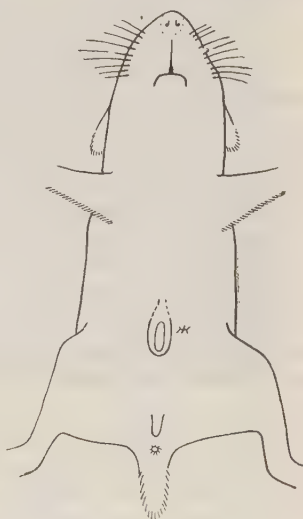


Рис. 1. Расположение среднебрюшной железы (ж) у хомячка *Phodopus sungorus* Pall.

железа на самом деле представляет собой довольно крупное образование. Среднебрюшная железа (рис. 2) состоит из большого числа желез, разделенных соединительнотканными прослойками и объединенных более толстыми соединительнотканными слоями в крупные группы. Все железы по своему строению напоминают сальные и имеют голокриновый тип секреции.

По способам выделения секрета на поверхность тела железу можно разделить на две части. В центральной части, расположенной на дне щели, простые железы выделяют секрет непосредственно в волосяную сумку (рис. 3); каждая железка открывается самостоятельно в верхнюю часть волосяной сумки широким выводным протоком. Весь центральный отдел железы можно рассматривать как одну большую долю.

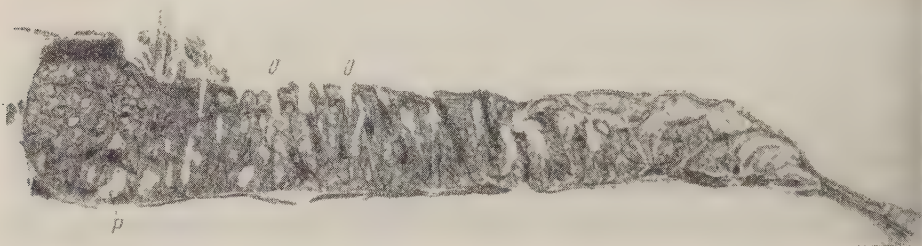


Рис. 2. Сагиттальный срез брюшной железы *Cricetulus eversmanni* Brandt в средней части. Общий вид при увел. 16×. Направо — краниальный, налево — каудальный отделы железы. о — отверстие выводного протока, р — расширение выводного протока

Периферическая часть железы, образующая валик на поверхности тела, имеет хорошо выраженное дольчатое строение. Каждая доля состоит из большого количества простых железок, выделяющих свой секрет в общий проток, общий для данной доли (рис. 4). Величина долек различна. Общий выводной проток принимает отдельные протоки железок на всем своем протяжении, за исключением самого верхнего отдела. Именно в верхнем отделе общего выводного протока сильно развит выстилающий его стенки многослойный эпителий. В средней своей части общий выводной проток сильно расширяется, так что почти полностью занимает всю дольку; в верхней части проток сильно суживается и выходит на поверхность небольшим отверстием, которое по размерам много меньше ширины протока в средней его части. Весьма вероятно, что средние части протоков являются резервуарами секрета, и секрет может выделяться на поверхность не все время, а лишь в определенные моменты. Выходы протоков открываются по медиальной и верхней сторонам валика; сам валик образован за счет расширенных частей протоков желез.

Некоторые протоки мелких долек открываются непосредственно в волосяную сумку тонких волос, однако по величине проток настолько превышает толщину волоса, что последний кажется приросшим к одной из стенок протока. В других случаях протоки открываются совершенно самостоятельно, на небольших возвышениях.

Вся железа в целом окружена довольно крупным слоем соединительной ткани, в которой располагаются отдельные мускульные волокна, тянущиеся в продольном направлении как сверху, так и снизу железы. Поверхностные слои эпителия подвергаются сильному ороговению в тех местах, где скопляется секрет желез.

Можно предположить, что среднебрюшная железа настоящих хомяков произошла путем сильного развития сальных желез на данном участке тела.

Среднебрюшная железа функционирует, по-видимому, лишь в период размножения. Наблюдения над жившими в неволе *Phodopus sungorus* Pall. показали, что железа становится заметной на 4 неделе жизни.

развитие идет быстрее у молодых весенних выводков, приступающих к размножению в том же году, нежели у зверьков осенних пометов, у которых развитие железы задерживается до периода размножения весной. По окончании периода размножения среднебрюшная железа уменьшается в размерах в 2—4 раза и может быть незаметна при наружном осмотре зверька.

При первой встрече хомячки обнюхивают друг друга особенно тщательно именно у среднебрюшной железы. Вероятно, секрет этой железы может иметь определенное значение для определения границ индивидуальных участков.

Железа одинаково развита и у самцов, и у самок, и обнаружена нами у следующих видов хомяков: *Cricetus cricetus* L., *Cricetulus* (*Tscherskia*) *ton* Wint., *Cr. (Allocricetulus) eversmanni* Brandt, *Cr. (s. str.) migratorius* Ill., *Cr. (s. str.) barabensis* Pall., *Cr. (s. str.) longicaudatus* Milne-Edw., *Cr. (s. str.) kamensis* Satun., *Mesocricetus raddei* Nehr., *M. brandti* Nehr., *M. auratus* Waterh., *Phodopus sungorus* Pall., *Ph. roborovskii* Satun., т. е. у всех настоящих хомяков, объединяемых нами ⁽³⁾ в подтрибу

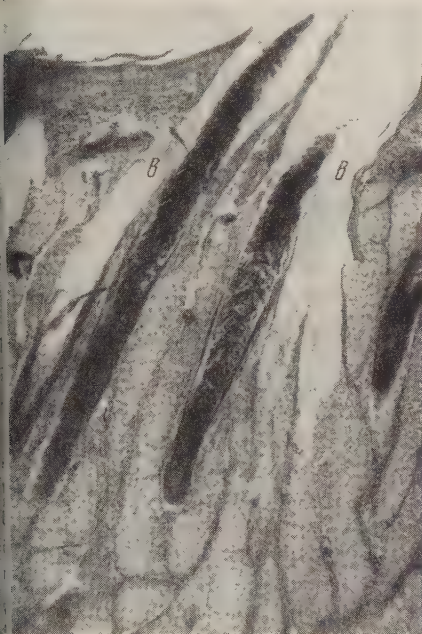


Рис. 3. Срез центральной части железы *Cr. eversmanni* ~60X. в — волос с волосистой сумкой

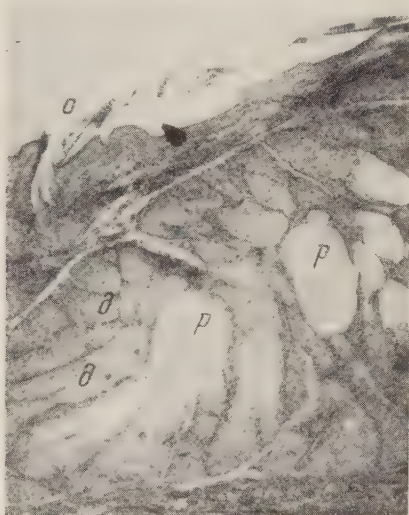


Рис. 4. Периферическая часть железы *Cr. eversmanni*. ~60X. д — дольки железы, остальные обозначения как на рис. 2 и 3

etini. Эта железа отсутствует у палеарктического *Calomyscus* Thom., но как и у близких к нему *Reithrodontomys* Giglioli; не найдена нами у *Oryzomys* Baird, *Nectomys* Peters, *Akodon* Meyen, *Mycterus* Waterh., отмечена для *Sigmodon* Say et Ord, *Peromyscus* Gloger, что, равно как и присутствие у последнего слабо развитых защечных мешков, сближает *Peromyscus* с настоящими хомяками Cricetini. Весьма важно подчеркнуть отсутствие среднебрюшной железы у южноафриканского хомяка *Mystromys albicaudatus* Smith, внешним видом и строением зубов напоминающим палеарктических Cricetini. Таким образом, наличие среднебрюшной железы наряду с присутствием сильно развитых защечных мешков, некоторыми особенностями скелета, пищеварительной системы, строения хромосомных наборов и другими признаками позволяет очертить довольно четко границы палеарктической трибы хомяков Cricetini, включающей роды *Cricetulus* Milne-Edw., *Cri-*

cetus Leske, Mesocricetus Nehr. и Phodopus Mill. Отсутствие среднебрюшной железы у Calomyscus Thom., равно как и другие резкие отличия морфологии мышевидных хомячков (¹⁻³), показывают резкое отличие Calomyscus от остальных палеарктических Cricetinae и являются новым доказательством неправомерности объединения Calomyscus вместе с остальными хомяками Палеарктики в единую трибу Cricetini Simpson, предпринятую Симпсоном (⁸).

Гистологическая часть работы выполнена Н. Н. Гуртовым, остальные разделы — Н. Н. Воронцовым.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
7 XII 1958

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Воронцов, ДАН, 117, № 3, 526 (1957). ² Н. Н. Воронцов, Тр. Зоол. инст., 25, 321 (1958). ³ Н. Н. Воронцов, Бюлл. МОИП, отд. биол., № 6 (1959). ⁴ Е. С. Данини, Н. А. Ольшванг, Изв. Пермск. н.-и. инст. биол., 10, 115 (1936). ⁵ P. P. Grasse, P. L. Dekeyser, Traité de Zoologie, 17, fasc. 1324 (1955). ⁶ S. Johnson, Anat. Anz., 46 (1914). ⁷ J. Lipkow, Zs. Morph. u. Ökol. Tiere, 42, № 4, 333 (1954). ⁸ G. Simpson, Bull. Am. Mus. Nat. Hist., 85, N. Y., 1945. ⁹ N. D. Richmond, H. R. Roslund, J. Mammal., 33, 1 (1952).

М. И. КОНСТАНТИНОВА

**ДВИЖЕНИЕ ПЕЛАГИЧЕСКИХ ЛИЧИНОК
HETEROMASTUS FILIFORMIS CLAP. (POLYCHAETA)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 XII 1958)

Движение — одна из первичных и основных функций живого — является предметом самых разносторонних исследований. Л. А. Зенкевич наметил некоторые пути изучения движения и двигательного аппарата животных. В этом плане впоследствии проводились исследования по движению Nigudinea⁽³⁾, Oligochaeta⁽⁶⁾, некоторых Plathelminthes⁽⁷⁾, коловраток⁽⁴⁾ и членистоногих⁽²⁾. Задачей всех этих работ было изучение морфологии двигательного аппарата и способов движения с тем, чтобы проследить линию эволюционных изменений в типах двигательного аппарата от низших беспозвоночных к высшим.

Наша работа является продолжением этого цикла исследований. Мы изучали ресничное движение пелагических личинок морских беспозвоночных. При выборе объектов нас привлекла не только слабая их изученность, главным образом, те быстрые изменения в строении их двигательного аппарата и формах движения, которые личинки испытывают в связи с ростом и метаморфозом. Наша задача была ограничена получением количественных показателей скоростей движения пелагических личинок многих беспозвоночных, но в настоящей статье мы в качестве примера подробно разбираем лишь движение личинок *Heteromastus filiformis* на различных стадиях развития.

Работа проводилась на Беломорской биологической станции Московского университета с мая по август 1957 г. Личинки содержались в мелких сосудах по способу, предложенному В. А. Свешниковым⁽⁵⁾. Несколько раз в течение их развития от яйца до осевшей на грунт молодой полихеты личинки извлекались из сосудов, где они воспитывались, зарисовывались с разных сторон для полного ознакомления с формой их тела и тщательно измерялись. Для определения скоростей движения личинки переносились в специальный сосуд, на дне которого травлением по стеклу была нанесена миллиметровая сетка. Абсолютная скорость движения личинок определялась под биноклем с помощью секундомера, имеющего точность до 0,1 сек. Отсчеты для каждой стадии проводились на 5—10 экземплярах. Скорость каждого экземпляра определялась повторно 10—15 раз. Колебания температуры, при которой велись наблюдения, не превышали 3° в расчет не принимались. Относительная скорость движения рассчитывалась отношением пройденного в 1 сек. расстояния к длине тела личинки. Полученный цифровой материал подвергался биометрической обработке по формулам, любезно предоставленным нам Н. А. Плохинским, которому приносим искреннюю благодарность. Эти формулы позволили нам вычислить, а затем вычертить эмпирическую кривую зависимости абсолютной скорости личинок от длины их тела по мере роста и формирования, а также кривую зависимости относительной скорости от длины тела личинки. Впервые точные и очень подробные описания различных стадий развития *Heteromastus filiformis* дал Е. Расмуссен⁽⁸⁾. Описания и прекрасные

иллюстрации Е. Расмуссена позволили нам легко отыскать в планктоне и идентифицировать все стадии развития этого вида. Массовый материал для определения скоростей движения мы получали путем выведения личинок из кладок этого вида в лабораторных условиях.

Освободившаяся от оболочек и сформировавшаяся трохофора имеет форму тела, близкую к шарообразной, 115 μ в диаметре (рис. 1, а). Эписфера в области ротового поля заметно нависает над гипосферой. Верхнее полушарие поэтому несколько шире нижнего. На вершине эписферы находится темная пластинка, от которой отходит султан ресничек длиной ок.

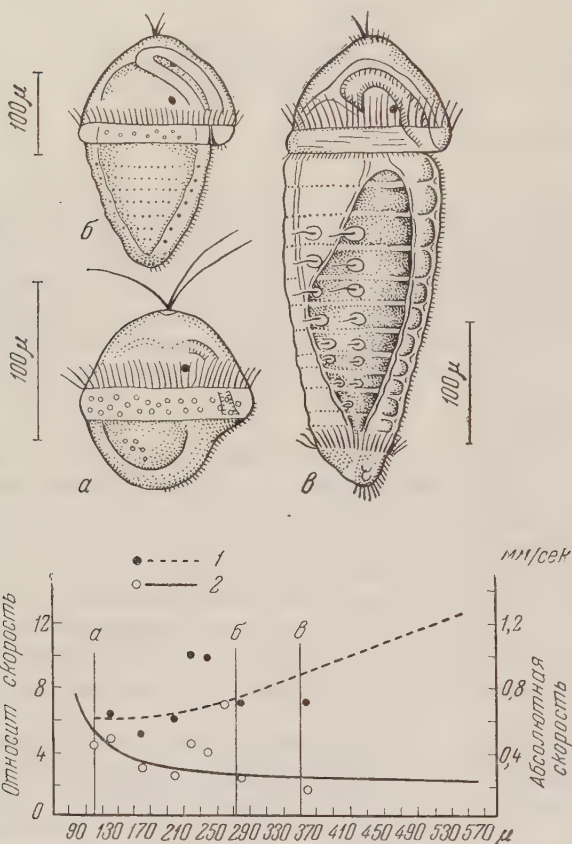


Рис. 1. Пелагические личинки *Heteromastus filiformis* и кривая зависимости абсолютной (1) и относительной (2) скоростей движения этих личинок от длины их тела. а — трохофора, б — метатрохофора, в — нектохета

теменной ресничной пучок. Благодаря теменному султану, столь длинному, как и само тело личинки, она способна сохранять необыкновенную прямолинейность движения. Короче говоря, апикальный пучок ресничек служит как руль, устраняющий спиральное движение. Абсолютная скорость движения трохофоры равна 0,6 мм/сек, т. е. невелика в сравнении с таковой на следующих стадиях развития. Небольшую скорость движения на этой стадии можно объяснить тем, что трохофора еще не сформирована полностью, реснички прототроха слабы, длина их не достигает своего максимума, а длинный апикальный султан ресничек несколько тормозит движение.

Метатрохофора увеличивается в длину до 200—250 μ . При этом сравнительно с трохофорой пропорции тела метатрохофоры заметно изменяются (рис. 1, б). Из шаровидной она превращается в каплеобразную. Эписфера в общем сохраняет прежнюю форму, зато гипосфера становится более вытянутой.

утой. На этой стадии уже намечается сегментация. Апикальный султан гановится коротким. Длина его сокращается до 25 μ . Длина ресничек рототроха увеличивается до 25 μ . Скорость движения метатрохофоры в равнении с трохофорой слабо увеличивается. Это можно объяснить тем, что форма тела становится более обтекаемой, реснички рототроха несколько удлиняются и становятся более крепкими, тормозящее действие апикального султанчика уменьшается. Однако при этом объем тела и вместе с тем сопротивление его воде увеличиваются. В конечном итоге скорость движения при переходе в стадию метатрохофоры возрастает слабо.

Дальнейшее формирование метатрохофоры приводит к следующей стадии нектохеты (рис. 1, в). Нектохета имеет тело 350—400 μ длиной. Форма ее приближается к сигарообразной. Эписфера сохраняет свои прежние пропорции. Реснички рототроха сохраняют прежнюю длину, но становятся еще более крепкими и сильными, чем у метатрохофоры. Вытянутое тело личинки разделяется на 10—12 сегментов, которые несут по две пары щетинокосных мешков. Щетинки, образующиеся внутри этих мешков, могут торчать наружу. Это создает дополнительное трение при движении. По боковой стороне тела по всей его длине от рта до анального отверстия тянется нейротрох. Анальный сегмент формирует кольцевой телотрох. Телотрох формируется у личинки *H. filiformis* только на стадии нектохеты. Реснички телотроха имеют длину до 20 μ , т. е. представляют собой дополнительный к рототроху двигатель. Видимо, силы одного рототроха уже не хватает для обеспечения минимальной скорости движения личинки, выросшей почти в 4 раза. Вследствие этого появляется необходимость в дополнительном двигателе, который и возникает на заднем конце тела в виде телотроха. Скорость движения при этом увеличивается в среднем до 0,9—1,0 мм/сек. На стадии нектохеты личинка совершает свой метаморфоз, приобретает окончательную червеобразную форму тела и садится на дно, одновременно теряя ресничный покров и переходя к новому способу движения путем сокращения тела. Этот переход от ресничного способа движения к мышечному заслуживает особого внимания и в настоящей статье мы не будем касаться не будем.

Таким образом, в ходе развития пелагических личиночных стадий *H. filiformis* происходит непрерывное изменение формы тела личинок от шаровидной до сигарообразной с одновременным изменением строения ресничного аппарата и переходом от монотрохного к дитрохному типу строения. Для определения эмпирической кривой зависимости абсолютной скорости от длины тела различных стадий личинок *H. filiformis* служила формула

$$V = 0,0021x + \frac{41,348}{x},$$

где x — длина тела личинки.

Эмпирическая кривая, построенная по этой формуле (рис. 1), дает представление о характере нарастания абсолютной скорости движения личинок *H. filiformis*. На том же графике вычерчена эмпирическая кривая зависимости относительной скорости от длины тела; эта кривая определялась по формуле

$$y = 0,21x + \left(\frac{6,43}{x}\right)^2,$$

где y — относительная скорость движения, а x — длина тела личинки. Из графика видно, что относительная скорость движения личинок на различных стадиях развития падает с 5 до 2 усл. единиц — сначала быстро, а затем все медленнее. Таким образом, относительная скорость движения личинок *H. filiformis* падает более чем в 2 раза, тогда как длина личинок в это время увеличивается почти в 4 раза.

При попытке сравнить результаты изложенного материала с данными других авторов мы испытывали два затруднения. Во-первых, мы впервые

наблюдали изменение скорости движения на различных личиночных стадиях развития одного и того же вида, тогда как другие авторы (^{1-3, 5}) наблюдали изменение скорости у мелких водных животных различных систематических групп (инфузории, турбеллярии, коловратки). Однако благодаря тому, что и перечисленные авторы и мы исследовали пелагических животных, имеющих размеры одного и того же порядка, — сравнение оказалось возможным. Во-вторых, мы рассчитывали эмпирическую кривую с помощью биометрических формул, так как иначе невозможно было точно определить характер искомых кривых. Перечисленные авторы такими формулами не пользовались. Все же, несмотря на эти различия в обработке материала, некоторые сравнения общего порядка оказались возможными.

Размеры тела у инфузорий, турбеллярий, коловраток меняются от 5 до 1200 μ . Размеры исследованных нами личинок изменяются от 115 до 400 μ , т. е. лежат в тех же пределах. Таким образом, мы вместе с рядом других авторов имели дело с микроскопическими водными организмами, для которых действительно одинаковые законы движения, известные для малых тел. Строение и расположение ресничного аппарата, т. е. двигателей, перечисленных групп водных беспозвоночных весьма различны. У инфузорий и турбеллярий, при разнице в их размерах, имеется сплошной ресничный покров, равномерно распределенный по всей поверхности тела. У коловраток ресничный аппарат всегда расположен спереди и служит одновременно и для движения, и как ловчий аппарат для захвата пищевых частиц. У *H. filiformis* и у ряда других личинок полихет ресничный аппарат, служащий для движения, представлен трохами, которые расположены в середине или в задней части тела и, чаще всего, непосредственно к функции питания отношения не имеют.

При всем разнообразии в строении и расположении ресничного аппарата, выполняющего функцию движения у перечисленных водных беспозвоночных, всегда удастся отметить одну и ту же характерную черту их движения — вращение вокруг собственной оси, чаще всего в направлении против часовой стрелки. Эта особенность свидетельствует о физиологическом функциональном сходстве всех перечисленных ресничных аппаратов — независимо от их расположения и строения.

Абсолютная скорость движения у *H. filiformis* в процессе развития нарастает иначе, чем у инфузорий. У *H. filiformis* она растет сначала медленно, а затем все быстрее, тогда как у инфузорий, наоборот, — сначала быстро, а затем все медленнее. Это различие легко объяснить тем, что у *H. filiformis* в конце пелагической жизни появляется дополнительный двигатель — телотрох, тогда как у инфузорий дело ограничивается простым увеличением размера в процессе роста при одинаковом строении и расположении ресничного аппарата; в результате прирост скорости у них с увеличением размера замедляется.

Сравнение относительных скоростей движения инфузорий, турбеллярий, коловраток и личинок *H. filiformis* позволяет сделать следующий вывод: относительная скорость движения и размеры тела у всех этих групп животных находятся в обратной зависимости. Иными словами, пелагические личинки полихет (*Heteromastus*) по числовым характеристикам скоростей движения не выходят за пределы общих закономерностей движения выявленных для таких морфологически различных групп, как инфузории, турбеллярии и коловратки.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Зенкевич, Журн. общ. биол., 5, № 3 (1944). ² Л. А. Зенкевич, Тр. Ленинградского общ. естествоиспытателей, 73, в. 4 (1957). ³ Л. А. Зенкевич, М. И. Константинова, Зоол. журн., 35, в. 3 (1956). ⁴ В. А. Свешников, ДАН, 121, № 3 (1958). ⁵ Н. Л. Сокольская, Зоол. журн., 30, № 6 (1951). ⁶ О. И. Цхомелидзе, Диссертация, М., 1955. ⁷ E. Ramussen, Biol. Med. Dan. Vid. Selsk, 23, № 1 (1956).

Э. Э. КИКАЙОН

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЯ
МЕСТНЫХ ПРЕПЯТСТВИЙ ДЛЯ КРОВОТОКА В РАЗВИТИИ
АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ АРТЕРИЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 7 XII 1958)

Экспериментальные исследования атеросклероза и изучение артерий человека позволили выдвинуть комплексную теорию патогенеза этого заболевания. В этой теории основное значение, как известно, отведено нарушениям холестеринового обмена, а к способствующим условиям, в первую очередь, отнесены механические и гемодинамические воздействия на сосудистую стенку⁽¹⁾. Вспомогательная роль этих воздействий⁽²⁾ подтверждается следующими фактами: 1) локализацией атеросклеротических бляшек в местах, наиболее подвергающихся механическим влияниям (стенка артерий); 2) наличием особенно резких атеросклеротических изменений при гипертонии⁽⁴⁻⁷⁾; 3) развитием атеросклероза в легочной артерии при повышении давления в малом кругу кровообращения; 4) резким развитием атеросклероза при врожденном или экспериментально вызванном повреждении аорты (выше места стеноза)^(3,6).

Специальных экспериментальных исследований значения местных препятствий для тока крови в развитии атеросклеротических изменений, насколько нам известно, не имеется. Между тем, работы в данном направлении могли бы способствовать пониманию условий локализации атеросклеротических изменений.

Целью настоящего исследования и явилось изучение влияния некоторых нарушений местных гемодинамических условий на локализацию экспериментального атеросклероза артерий.

Наши опыты поставлены на 36 кроликах весом от 2500 до 3000 г; все они получали ежедневно кроме обычного корма по 0,5 г холестерина, растворенного в 10 мл подсолнечного масла. Через 1,5—2 мес. после начала периода кормления холестерином у всех кроликов была сделана перевязка правой общей сонной артерии в участке, расположенном на 1 см дистальнее отхождения от нее art. thyreoidea superior. Содержание холестерина в сыворотке крови ко времени перевязки оставляло 300—1200 мг-% (определено по способу Нейшлосса). Одновременно под левую сонную артерию отводилась лигатура, которая тотчас же извлекалась, причем артерия не перевязывалась и в дальнейшем служила контролем. Кролики после перевязки сонной артерии продолжали ежедневно получать холестерин в течение от 19 дней до 6 мес., после чего убивались; 2 кролика кормились холестерином в течение 1 года и 1,5 лет. В качестве другого контроля были взяты 4 кролика, не кормленные холестерином; у них была перевязана правая сонная артерия и таким же образом подведена лигатура под левую.

Артерии исследовались макроскопически на тотальных препаратах, окрашенных суданом III. Для микроскопического изучения срезы окрашивались суданом III, по ван-Гизону, на эластик по Вейгерту и импрегнировались по Футу.

Атеросклеротические изменения в правой сонной артерии, проксимальнее от места перевязки, развились у 31 кролика из 36; у остальных 5 кроликов, кормленных холестерином в течение короткого срока (до 1 мес. и несколько больше), атеросклеротические изменения в сонных артериях

не были обнаружены. В левой (неперевязанной) сонной артерии атеросклеротические изменения наблюдались только у 5 кроликов, наиболее длительное время получавших холестерин, но были слабо выражены. У остальных 31 кролика левая сонная артерия была без изменений. Следует отметить, что общие сонные артерии (до места из деления) при кормлении кроликов холестерином в течение 3—4 мес., как правило, почти не поражаются атеросклерозом.

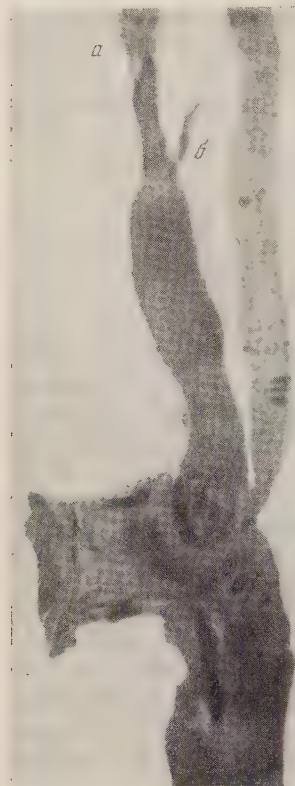


Рис. 1. Резко выраженный диффузный атеросклероз правой сонной артерии. а — место перевязки, б — art. thyreoidea; в левой венечной артерии единичные мелкие бляшки. Липиды — черного цвета. Срок кормления холестерином (после перевязки) 63 дня. Окраска — шарлах рот

ные, сливающиеся между собой атеросклеротические бляшки, более или менее резко суживавшие просвет артерии, а у 2 кроликов при продолжительном кормлении холестерином просвет сонной артерии был полностью закрыт атеросклеротической бляшкой.

При микроскопическом исследовании правой (перевязанной) общей сонной артерии у кроликов, кормившихся холестерином, были обнаружены различные стадии атеросклеротических изменений.

Самые начальные изменения проявлялись в отложении небольшого количества диффузных и мелких капель липоидов между эндотелием и внутренней эластической мембраной, распределяющихся почти всегда по всей окружности артерии; большее количество их накапливалось на дорсальной стенке артерии.

С прогрессированием процесса количество липоидов между эндотелием и внутренней эластической мембраной нарастает, вследствие чего интима

Атеросклеротические изменения в правой сонной артерии в большинстве случаев были резко выражены, соответственно длительности кормления кроликов холестерином после перевязки артерии. У 2 кроликов, несмотря на короткий срок введения холестерина после перевязки артерии (19 и 22 дней), изменения правой сонной артерии были значительными, а в трех случаях, наоборот, при длительном введении холестерина (до 90 дней) они были лишь слабо выражены. Стенка правой сонной артерии в местах локализации бляшек была более или менее резко утолщена в зависимости от выраженности бляшек. А. thyreoidea была во всех случаях гипертрофирована, очевидно вследствие того, что через нее, как по коллатерали, в основном осуществлялся отток крови из сонной артерии.

Начальные изменения в перевязанной общей сонной артерии имели вид единичных желтоватого цвета липоидных пятен, большей частью охватывающих всю окружность артерии, распространяющихся на небольшое протяжении вдоль артерии и слегка выступающих над поверхностью соседних неизмененных участков. При более значительных поражениях липоидные пятна сливались между собой, захватывая большие участки артерии и выступая над ее поверхностью в виде бляшек. У 3 кроликов — с особенно резкими изменениями — бляшки занимали всю внутреннюю поверхность артерии до самого места перевязки (рис. 1). В таких случаях стенка артерии была значительно утолщена, особенно в участках, лежащих проксимальнее отхождения art. thyreoidea. Здесь имелись крупные, сливающиеся между собой атеросклеротические бляшки, более или менее

резко утолщается. Большая часть липоидов поглощается макрофагами. Во внутренних частях средней оболочки местами в промежуточном веществе часто наблюдаются свободно лежащие или фагоцитированные макрофагами липоиды. С увеличением размеров бляшки внутренняя эластическая мембрана выпрямляется, истончается, отодвигается кнаружи, местами исчезает. Средняя оболочка соответственно крупным бляшкам истончена.

Крупные атеросклеротические бляшки состоят преимущественно из липоидных макрофагов, окруженных тонкой сетью аргирофильных волокон. Эластические волокна малочисленны, большая часть их находится в наружных слоях бляшек. Местами в бляшках определяются тонкие коллагеновые волокна. В наружных слоях некоторых бляшек содержатся небольшие очаги атероматозного распада, иногда с отложениями извести. Кнаружи от них в средней оболочке наблюдаются небольшие скопления лимфоидных элементов, полибластов и фиброцитов; последние в небольшом количестве имеются также и в самой бляшке. В одном опыте в средних и наружных частях бляшки было обнаружено небольшое свежее кровоизлияние, в другом имелось довольно обширное кровоизлияние под эндотелием и там же плазматическое пропитывание поверхностных частей бляшки.

В левой (не перевязанной) сонной артерии изменения имели вид отдельных мелких липоидных бляшек, кругловатой или удлинненной формы.

Микроскопически они имели такое же строение, что и бляшки в правой артерии, однако проникания липоидов в среднюю оболочку не наблюдалось.

У контрольных кроликов, не кормленных холестерином, наблюдалось довольно значительное сужение просвета перевязанной правой артерии и резкое утолщение ее стенки за счет сокращения средней оболочки; последнюю образуют 10—11 рядов циркулярно идущих мышечных волокон, ограниченных друг от друга таким же числом эластических мембран. Внутренняя эластическая мембрана, как и остальные мембраны средней оболочки, на всем протяжении собрана в частые, довольно равномерные складки.

Просвет не перевязанной (левой) сонной артерии как в контрольных опытах, так и у кроликов, кормленных холестерином, — широкий; стенка артерии раза в два тоньше, чем стенка правой; количество эластических мембран, идущих между пучками мышечных волокон, также составляет 10—11, но они, как и внутренняя эластическая мембрана, менее складчатые и лежат значительно ближе друг к другу.

Настоящее исследование выдвигает вопрос о том, под влиянием каких условий в перевязанной сонной артерии с затрудненным из нее оттоком крови развиваются гораздо более ранние и резкие атеросклеротические изменения, чем в соответствующей неперевязанной артерии.

При решении этого вопроса приходится, конечно, учитывать вновь возникшие в перевязанной артерии условия — как гемодинамического характера, так и зависящие от функциональных изменений самой стенки артерии. Из условий первого вида, вероятно, большое значение имеют иные, чем в норме, механические воздействия кровяной струи на стенку артерии, а также возможности образования стоячих волн, завихрений кровяного тока и пр. Со стороны самой стенки артерии существенное значение для возникновения липоидной инфильтрации, идущей из просвета, и развития атеросклеротических поражений имеет, по-видимому, состояние сокращения стенок и их функционального напряжения.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
2 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Аничков, В. Д. Цинзерлинг, Сборн. Атеросклероз, М., 1953, стр. 7. ² Н. Н. Аничков, Сосуды. В кн. А. И. Абрикосова Частная патологическая анатомия, М., 1940. ³ Н. Н. Аничков, Zeigler Beitr. pathol. Anat. u. allgem. Pathol., 59, 1, 306 (1914). ⁴ К. Г. Волкова, Сборн. Атеросклероз, М., 1953, стр. 53. ⁵ В. Т. Лямцев, Об атеросклерозе аорты при нормальном и повышенном давлении. Канд. диссертация, Л., 1955. ⁶ В. С. Смоленский, Сборн. Атеросклероз, М., 1953, стр. 63. ⁷ W. B ä n g l e, Beitr. pathol. Anat. u. allgem. Pathol., 61, 108 (1949).

В. Ф. ПУЧКОВ

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ВОЗРАСТЫ В ЭМБРИОГЕНЕЗЕ ЦЫПЛЕНКА, КРЫСЫ И ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 28 XI 1958)

При экспериментальном изучении эмбрионального развития очень часто возникает необходимость решить вопрос о соответствии сроков, в которых зародыши разных животных и человека достигают одних и тех же стадий онтогенеза. В частности, для использования в медицине данных о действии патогенных агентов на развитие крысы (^{3,4}) представлялось необходимым определить с возможно большей точностью соответственные по степени развития возрасты зародышей человека и крыс. Нами начаты опыты по действию повреждающих агентов на эмбрионы цыпленка с тем, чтобы сопоставить их результаты с данными, полученными на крысах, и оценить их значение для понимания эмбриогенеза человека.

Для осуществления этой задачи было необходимо определить возрасты эмбрионов цыпленка, крысы и человека, на которых их можно было бы считать по степени развития одинаковыми. Отисом и Брентом (¹²), выполнившими работу по сопоставлению темпов развития мыши и человека, так же возрасты названы эквивалентными. Других данных по сопоставлению эмбриогенеза названных выше организмов мы в литературе не нашли.

Определение эквивалентных возрастов зародышей производилось нами путем сравнения литературных данных по срокам развития целых эмбрионов, их органов и тканей. Для каждого из сравниваемых объектов отмечалось время появления анатомических, гистологических и функциональных признаков развития. Одноименные признаки и сроки их появления занеслись на карточки. Возраст эмбрионов крысы исчислялся в сутках, человека в неделях со дня оплодотворения, а эмбрионов цыпленка — в сутках со дня оплодотворения и, кроме того, в днях инкубации яиц, развивающихся до этого в теле курицы приблизительно в течение 18 часов. Сравнение эмбриогенезов крысы и цыпленка производилось по 145 признакам, человека и цыпленка по 159 признакам, человека и крысы по 149 признакам. Расположив признаки развития эмбрионов цыпленка, крысы и человека по порядку появления, мы обнаружили, что очередность их появления у сравниваемых объектов не полностью совпадает. Несовпадение очередности появления признаков развития отмечают также Отис и Брент; они прибегли к вычислению средних арифметических из сроков развития разных органов зародышей человека, соответствующих каждому дню развития мыши, и составили таблицы и график эквивалентных возрастов.

Определение эквивалентных возрастов в раннем эмбриогенезе человека, крысы и цыпленка достаточно было производить по одному признаку. На стадиях развития, на которых в сравнительно небольшие промежутки времени возникает одновременно значительное количество новых признаков в зародыше, определение эквивалентных возрастов производилось приемом, использованным Отисом и Брентом. Карточки группировались по неделям эмбрионального развития человека и за каждую неделю (при достаточно

большом количестве признаков — за каждую половину недели) вычислялось среднее арифметическое в сутках от оплодотворения из суммы сроков развития разных органов эмбрионов человека, а из соответствующих каждой данной неделе (или половине недели) эмбриогенеза человека сроков развития тех же органов у эмбрионов цыпленка и крысы вычислялось среднее арифметическое в сутках инкубации для первых и в сутках от оплодотворения для вторых. Пример вычисления возрастов, на которых эмбрионы цыпленка и крысы по развитию эквивалентны эмбриону человека в возрасте 1 недели 2 дня, показан в табл. 1.

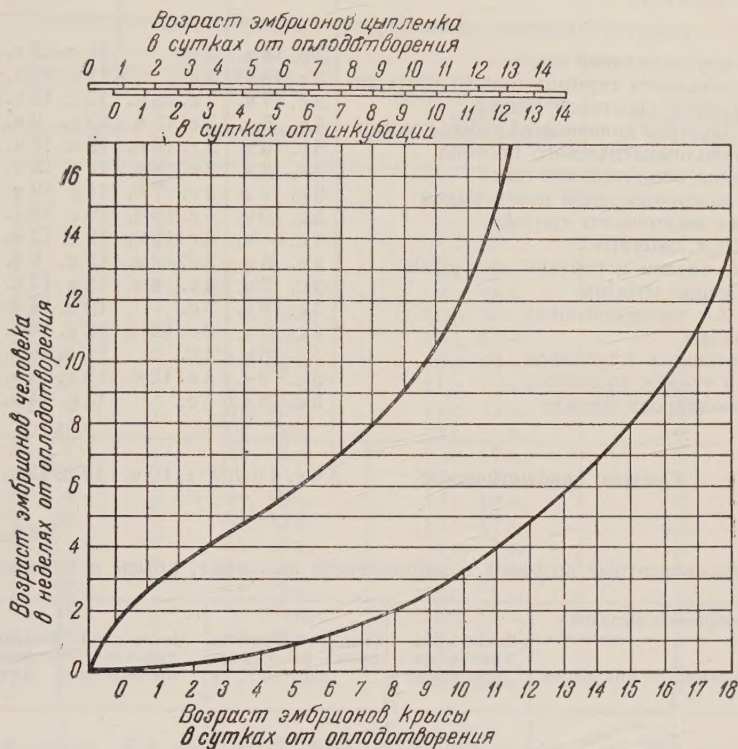


Рис. 1. Номограмма для определения эквивалентных возрастов у эмбрионов цыпленка, крысы и человека

Вычисленные таким путем средние арифметические сроков появления различных признаков организации по всем трем исследованным эмбриогенезам представлены в табл. 2.

Тем же приемом были вычислены эквивалентные возрасты для эмбриогенезов цыпленка — крысы. Карточки в этом случае группировались по порядку появления признаков развития эмбрионов цыпленка (табл. 3).

Пользуясь данными табл. 2, мы построили графики эквивалентных возрастов для эмбрионов цыпленка и человека, человека и крысы (рис. 1). Сопоставив соответственные величины возрастов из табл. 3 и из рис. 1, мы обнаружили довольно точное их совпадение. Так, как по табл. 3, так и по графикам, цыпленку в возрасте 4 дня инкубации соответствует эмбрион крысы в возрасте 13 суток 3 часа. Таким образом, графически все 3 объекта оказываются соответственно связанными между собой и, следовательно, для любого из них можно определить эквивалентные ему возрасты других. Например, эмбриону цыпленка в возрасте 6 дней инкубации соответствует эмбрион человека в возрасте 6 недель 1 день; 6-дневному эмбриону цыпленка и 6-недельному эмбриону человека соответствует эмбрион крысы в возрасте 14,5 дней.

Таблица 1

Пример вычисления эквивалентных возрастов для эмбрионов цыпленка, крысы и человека. Признаки развития сгруппированы по порядку их появления в промежутке от до 4,5 недель эмбрионального развития человека

	Цыпленок		Крыса	Человек
	от оплодотворения	от начала инкубации	от оплодотворения	от оплодотворения
Появление хрусталиковой ямки	2 с. 18 ч.	2 с.	11 с. 23 ч.	4 н. 1 д.
Наличие отчетливого герминативного эпителия	3 с. 18 ч.	3 с.	12 с. 12 ч.	4 н. 1 д.
Начало редукции хвостовой кишки	3 с. 17 ч.	2 с. 23 ч.	13 с. 12 ч.	4 н. 1 д.
Появление зачатков конечностей в виде конусов	4 с. 6 ч.	3 с. 12 ч.	13 с. 9 ч.	4 н. 1 д.
Закладка эндолимфатического протока	3 с. 10 ч.	2 с. 16 ч.	12 с. 12 ч.	4 н. 1 д.
Возникновение обонятельной ямки	3 с. 2 ч.	2 с. 8 ч.	12 с. 18 ч.	4 н. 1 д.
Появление межпредсердной перегородки	3 с. 1 ч.	2 с. 7 ч.	11 с. 19 ч.	4 н. 1 д.
Облитерация желточного протока	5 с. 10 ч.	4 с. 16 ч.	10 с. 18 ч.	4 н. 1 д.
Закладка Thyr. lateralis	4 с. 6 ч.	3 с. 12 ч.	12 с. 12 ч.	4 н. 1 д.
Обособление трахеи и гортани от глотки	4 с. 6 ч.	3 с. 12 ч.	12 с. 6 ч.	4 н. 1 д.
Закладка Corpus striatum	5 с. 2 ч.	4 с. 8 ч.	12 с. 12 ч.	4 н. 2 д.
Появление 2-й жаберной щели	3 с. 18 ч.	3 с.	10 с. 14 ч.	4 н. 2 д.
Закладка языка	4 с. 6 ч.	3 с. 12 ч.	12 с. 18 ч.	4 н. 2 д.
Закладка почечных клубочков	4 с. 18 ч.	4 с.	11 с. 18 ч.	4 н. 3 д.
Мембранная стадия позвонков	5 с. 6 ч.	4 с. 12 ч.	13 с. 18 ч.	4 н. 3 д.
Закладка мюллерова канала	5 с. 18 ч.	5 с.	14 с. 14 ч.	4 н. 3 д.
Среднее арифметическое	4 с. 4 ч.	3 с. 10 ч.	12 с. 13 ч.	4 н. 2 д.

Таблица 2

Эквивалентные возрасты в эмбриогенезе цыпленка, крысы и человека

Возраст эмбрионов цыпленка		Число сравнимых признаков	Возраст эмбрионов крысы (от оплодотворения)	Число сравнимых признаков	Возраст эмбрионов человека (от оплодотворения)
от оплодотворения	от инкубации				
3 ч.		1	3 с.	1	1 с. 18 ч.
4 ч.		1	3 с. 17 ч.	1	2 с. 12 ч.
18 ч.		1	7 с.	1	7 с.
1 с.	6 ч.	1	8 с. 12 ч.	1	2 н.
1 с. 3 ч.	1 с. 9 ч.	24	10 с. 3 ч.	24	2 н. 5 д.
3 с. 10 ч.	12 с. 16 ч.	47	11 с. 8 ч.	43	3 н. 5 д.
4 с. 4 ч.	3 с. 10 ч.	16	12 с. 13 ч.	16	4 н. 2 д.
4 с. 20 ч.	4 с. 2 ч.	14	12 с. 21 ч.	13	4 н. 5 д.
5 с. 11 ч.	4 с. 17 ч.	17	13 с. 23 ч.	14	5 н. 3 д.
6 с.	5 с. 6 ч.	6	14 с. 5 ч.	6	5 н. 6 д.
7 с.	6 с. 6 ч.	5	14 с. 8 ч.	4	6 н. 2 д.
7 с. 18 ч.	7 с.	5	15 с. 3 ч.	5	6 н. 6 д.
7 с. 23 ч.	7 с. 5 ч.	5	15 с. 10 ч.	5	7 н. 2 д.
8 с. 18 ч.	8 с.	1	16 с. 6 ч.	2	8 н.
9 с.	8 с. 6 ч.	4	16 с. 8 ч.	4	8 н. 3 д.
9 с. 18 ч.	9 с.	4	16 с. 12 ч.	2	8 н. 6 д.
10 с. 18 ч.	10 с.	2	17 с. 6 ч.	3	10 н.
11 с. 12 ч.	10 с. 18 ч.	3	18 с. 8 ч.	1	12 н.
12 с. 6 ч.	11 с. 12 ч.	1	19 с.		14 н.
12 с. 18 ч.	12 с.	1			16,5 н.

Составленные таблицы и график не охватывают, однако, всего периода эмбрионального развития цыпленка, крысы и человека. Это связано с тем, что описание их эмбриогенезов дается достаточно полно только до завершения основных моментов органогенеза, гистогенез же и цитодифференциация в тканях и органах описаны весьма отрывочно и противоречиво; поэтому собранные нами данные позволили проследить эквивалентные возрасты

олько до 16,5 недель эмбриогенеза человека, 12,5 дней для цыпленка и 1 суток для крысы.

При описании эмбриогенезов обычно указываются максимальные и минимальные сроки появления признаков развития. При вычислении эквивалентных возрастов мы пользовались только средними сроками, максимальные и минимальные же учитывались в качестве возможных отклонений от вычисленных эквивалентных возрастов. Эти отклонения составля-

Таблица 3

Эквивалентные возрасты в эмбриогенезе цыпленка и крысы

Возраст эмбрионов цыпленка		Возраст эмбрионов крысы (от оплодотворения)	Число сравниваемых признаков
от оплодотворения	от инкубации		
3 ч.		3 с.	1
4 ч.		3 с. 17 ч.	1
18 ч.		7 с.	1
1 с.		8 с. 12 ч.	1
1 с. 15 ч.	21 ч.	9 ч. 18 ч.	7
2 с.	1 с. 6 ч.	10 с. 10 ч.	11
2 с. 6 ч.	1 с. 12 ч.	10 с. 13 ч.	5
2 с. 16 ч.	1 с. 22 ч.	10 с. 19 ч.	13
2 с. 23 ч.	2 с. 5 ч.	11 с. 9 ч.	22
3 с. 6 ч.	2 с. 12 ч.	11 с. 12 ч.	5
3 с. 16 ч.	2 с. 22 ч.	12 с. 1 ч.	9
4 с. 1 ч.	3 с. 9 ч.	12 с. 17 ч.	9
4 с. 18 ч.	4 с.	13 с. 3 ч.	8
5 с. 4 ч.	4 с. 10 ч.	13 с. 10 ч.	6
5 с. 16 ч.	4 с. 22 ч.	13 с. 17 ч.	10
6 с. 4 ч.	5 с. 10 ч.	14 с. 7 ч.	5
6 с. 18 ч.	6 с.	14 с. 9 ч.	5
7 с. 16 ч.	6 с. 22 ч.	15 с. 1 ч.	7
8 с. 14 ч.	7 с. 20 ч.	15 с. 19 ч.	9
9 с. 14 ч.	8 с. 20 ч.	16 с. 12 ч.	3
10 с. 18 ч.	10 с.	17 с. 14 ч.	1
11 с. 18 ч.	11 с.	18 с. 14 ч.	6

от для цыпленка ± 8 час. до 7-го и ± 12 час. после 7-го дня инкубации; для крысы ± 8 час. до 16 и ± 12 час. после 16 суток эмбрионального развития и для человека ± 4 дня до 10-й и ± 7 дней после 10-й недели эмбриогенеза. С учетом указанных ограничений представленный график может быть использован в экспериментальной работе как номограмма сопоставления стадий эмбрионального развития цыпленка, крысы и человека.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
25 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Маршаль, Развитие человеческого зародыша, М., 1898. ² М. С. Мицкевич, Железы внутренней секреции в зародышевом развитии птиц и млекопитающих, Л., 1957. ³ П. Г. Светлов, Г. Ф. Корсакова, Сборн. Рефлекторные реакции о взаимоотнош. матер. орг. и плода, Л., 1954. ⁴ П. Г. Светлов, Сборн. Проблемы современной эмбриологии, Л., 1956. ⁵ А. Н. Студитский, Эндокринные корреляции зародышевого развития высших позвоночных, М.—Л., 1947. ⁶ M. Duvai, Atlas d'Embryologie, Paris, 1889. ⁷ W. J. Hamilton, J. D. Boyd, H. W. Mossman, Human Embryology, Cambridge, 1946. ⁸ F. Keibel, Normen-Entwicklungsgeschichte des Huhnes (Gallus domesticus), 2, Jena, 1900. ⁹ F. Keibel, Normen-Entwicklungsgeschichte des Menschen, 8, Jena, 1908. ¹⁰ F. Keibel, Normen-Entwicklungsgeschichte der Wanderrate (Ratus norvegicus Erxleben), 15, Jena, 1937. ¹¹ F. Lillie, Lillie's Development of the Chick, N. Y., 1952. ¹² E. M. Otis, R. Brent, nat. Rec., 120, 1, 33 (1954). ¹³ B. M. Patten, Human Embryology, Philadelphia—Toronto, 1948. ¹⁴ B. M. Patten, Early Embryology of the Chick, N. Y.—Toronto, 1952.

